

## \* NOTICES \*

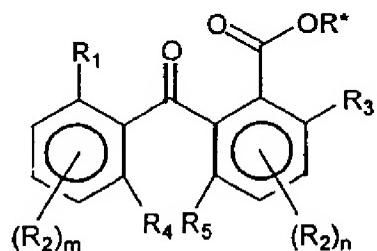
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

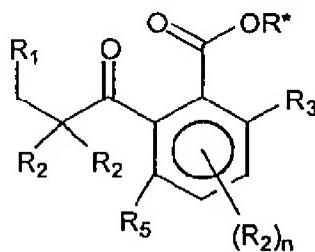
## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A formula [Formula 1]



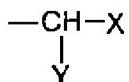
又は



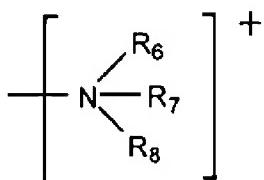
(I)

(II)

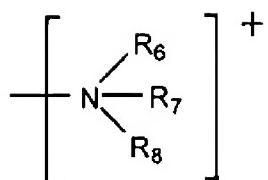
The inside of [type and R<sub>1</sub>] are hydrogen or a formula. [Formula 2]



(Among a formula, X and Y may be the same or different, and regardless of mutual) Hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch - C<sub>12</sub>-alkyl or an alkoxy group, the phenyl group that may be replaced, C<sub>2</sub> - a C<sub>12</sub>-olefin group, an alcohol group, a CO<sub>2</sub>M basis, a -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub> group, or a formula [Formula 3]

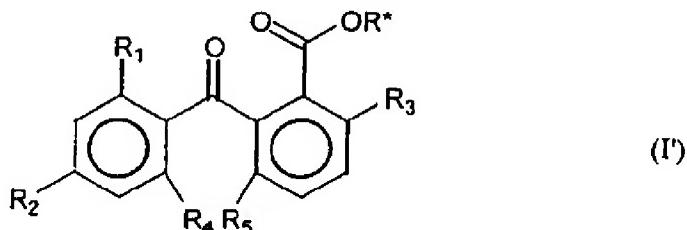


Express the basis showing a \*\* group and R<sub>2</sub>. It may be the same as or different from R<sub>1</sub>, and The C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>-alkyl or the alkoxy group of hydrogen, a line, or a branch, The phenyl group which may be replaced, C<sub>2</sub> - a C<sub>12</sub>-olefin group, an alcohol group, a CO<sub>2</sub>M basis, a -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub> group, or a formula [Formula 4]



Express a \*\* group, polyalcohol, or a polyether group, and R<sub>3</sub>, Express hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch - C<sub>4</sub>-alkyl or an alkoxy group, an OH radical, or NH<sub>2</sub> group, and R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub>. What was described above by R<sub>1</sub> is expressed independently, It may be the same as or different from R<sub>1</sub>, and may differ mutually, R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> become together, or a crosslinking group (this crosslinking group may be methylene or a keto group) between two aromatic rings is formed, and m is an integer of 0-3, n is an integer of 0-2 and R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>, Express independently an alcohol group or a phenyl group which has a hydrogen, C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alkyl group, C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>-alkyl chain respectively, or R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> become together with a nitrogen atom, Form 5 members or six membered-rings which may contain another hetero atom, R<sub>8</sub> expresses an alcohol group or a phenyl group which has a hydrogen, C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alkyl group, C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>-alkyl chain, and M expresses hydrogen or an alkaline metal, and R\*, Use as a perfume component of 2-benzoyl benzoate of] which is an organic portion derived from first or second aroma alcoholic R\*OH.

[Claim 2] 2-benzoyl benzoate is a formula. [Formula 5]



R<sub>1</sub> is the second hydrocarbon group C<sub>3</sub> of the branch to contain - a C<sub>4</sub>-alkyl group among [type, and R<sub>2</sub>, Are C<sub>3</sub> of a branch - a C<sub>4</sub>-alkyl group, and it is the same as that of R<sub>1</sub>, and R<sub>3</sub>, Are hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch - a C<sub>4</sub>-alkyl group, and R<sub>4</sub>, Are hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch - a C<sub>4</sub>-alkyl group, and R<sub>5</sub>, The use according to claim 1 whose R\* it is hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch - a C<sub>4</sub>-alkyl group, and is] which is an organic portion derived from first or second aroma alcoholic R\*OH.

[Claim 3] The use according to claim 1 or 2 whose R<sub>1</sub> is an isopropyl group.

[Claim 4] Aroma alcoholic R\*OH to which R\* is derived Geraniol, (E) Use given in any 1 paragraph to claims 1-3 which is a-3,3-dimethyl- 5-(2', 2', and 3'-trimethyl 3'-cyclopentene 1'-yl)-4-penten-2-oar or a FENECHI roll.

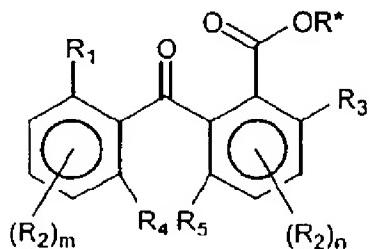
[Claim 5] 2-benzoyl benzoate Geranyl 2-benzoyl benzoate, Geranyl 2-(2'-isopropylbenzyl) benzoate, Geranyl 2-(2' and 4'-diisopropylbenzoyl) Benzoate. Or the use according to claim 1 which is (E)-3,3-dimethyl- 5-(2', 2', and 3'-trimethyl 3'-cyclopentene 1'-yl)-4-pentene-1-yl 2-(2' and 4' -\*\*\*\*\*- propyl-benzoyl) benzoate.

[Claim 6] To said 2-benzoyl benzoate, the first or the second fatty alcohol, Aromatic alcohol, diol and polyol, ketone, ester, alkylation aromatic compounds, Use given in any 1 paragraph to claims 1-5 which adds a source of a hydrogen radical which is the solvent (however, this solvent contains a line alkyl group higher-class than ethyl or the second alkyl group of a branch) chosen from a group which comprises ether, amino alcohol, a line, and branch hydrocarbon.

[Claim 7] The use according to claim 6 whose solvent is isopropanol, 1-dodecanol, 2-tridecenol, butanol, or amyl alcohol.

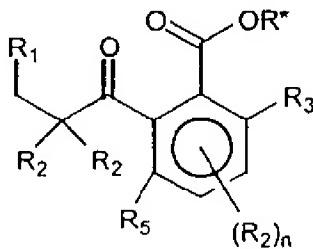
[Claim 8] Use as a system for delivery of aroma alcoholic  $R^*OH$  in the case of an exposure of benzyl benzoate given in any 1 paragraph to claims 1-7.

[Claim 9] A formula [Formula 6]



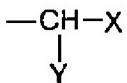
(I)

又は

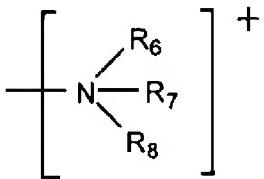


(II)

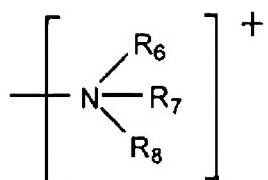
The inside of [type and  $R_1$  are hydrogen or a formula. [Formula 7]



(Among a formula, X and Y may be the same or different, and regardless of mutual) Hydrogen, a line or  $C_1$  of a branch -  $C_{12}$ -alkyl or an alkoxy group, the phenyl group that may be replaced,  $C_2$  - a  $C_{12}$ -olefin group, an alcohol group, a  $CO_2M$  basis, a  $-NR_6R_7$  group, or a formula [Formula 8]

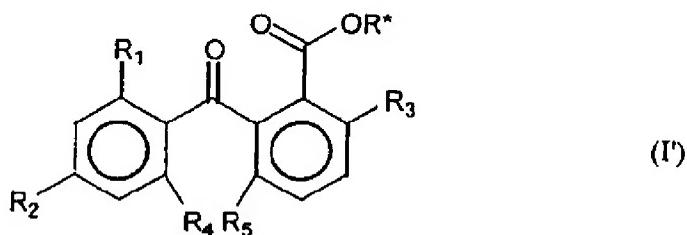


Express a basis showing a \*\* group and  $R_2$ . It may be the same as or different from  $R_1$ , and  $C_1$  -  $C_{12}$ -alkyl or an alkoxy group of hydrogen, a line, or a branch, A phenyl group which may be replaced,  $C_2$  - a  $C_{12}$ -olefin group, an alcohol group, a  $CO_2M$  basis, a  $-NR_6R_7$  group, or a formula [Formula 9]



Express a \*\* group, polyalcohol, or a polyether group, and R<sub>3</sub>. Express hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch - C<sub>4</sub>-alkyl or an alkoxy group, an OH radical, or NH<sub>2</sub> group, and R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub>. May express independently what was described above by R<sub>1</sub>, and it may be the same as or different from R<sub>1</sub>, and may differ mutually, or or R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub>. Become together, form the crosslinking group (this crosslinking group may be methylene or a keto group) between two aromatic rings, and m, Are an integer of 0-3, and n is an integer of 0-2, and R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>. [ whether the alcohol group or phenyl group which has a hydrogen, C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alkyl group, C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>-alkyl chain respectively is expressed independently, and ] Or R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> become together with a nitrogen atom, form 5 members or six membered-rings which may contain another hetero atom, and R<sub>8</sub>. Express the alcohol group or phenyl group which has a hydrogen, C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alkyl group, C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>-alkyl chain, and M expresses hydrogen or an alkaline metal, and R\*, 2-benzoyl benzoate of] which is an organic portion derived from first or second aroma alcoholic R\*OH, however geranyl 2-benzoyl benzoate remove.

[Claim 10]A formula [Formula 10]



R<sub>1</sub> is the second hydrocarbon group C<sub>3</sub> of the branch to contain - a C<sub>4</sub>-alkyl group among [type, and R<sub>2</sub>, Are C<sub>3</sub> of a branch - a C<sub>4</sub>-alkyl group, and it is the same as that of R<sub>1</sub>, and R<sub>3</sub>, Are hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch - a C<sub>4</sub>-alkyl group, and R<sub>4</sub>, Are hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch - a C<sub>4</sub>-alkyl group, and R<sub>5</sub>, The compound according to claim 9 whose R\* it is hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch - a C<sub>4</sub>-alkyl group, and is] which is an organic portion derived from first or second aroma alcoholic R\*OH.

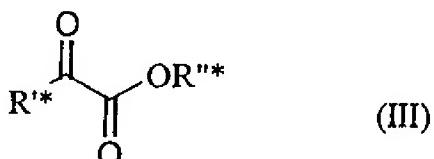
[Claim 11]The compound according to claim 9 or 10 whose R<sub>1</sub> is an isopropyl group.

[Claim 12]Aroma alcoholic R\*OH to which R\* is derived Geraniol, (E) A compound given in any 1 paragraph to claims 9-11 which is a-3,3-dimethyl- 5-(2', 2', and 3'-trimethyl 3'-cyclopentene 1'-yl)-4-penten-2-oar or a FENECHI roll.

[Claim 13]Geranyl 2-(2'-isopropylbenzoyl) benzoate, Geranyl 2- (2' and 4'-diisopropylbenzoyl). They are benzoate or (E)-3,3-dimethyl- 5-(2', 2', and 3'-trimethyl 3'-cyclopentene 1'-yl)-4-pentene-1-yl 2-(2' and 4'-diisopropyl- benzoyl)

benzoate. The compound according to claim 9.

[Claim 14] A formula of an aroma compound which is aroma aldehyde or ketone derived from the first or secondary-alcohol R''\*OH, or contains an olefin functional group and is derived from organic group R'\*, or its both [Formula 11]



R'\* among [type The alkyl group or alkylene group of C<sub>1</sub> – C<sub>35</sub> of unsubstituted or substitution of hydrogen, a line, or a branch, The phenyl group of C<sub>3</sub> of unsubstituted or substitution – the cycloalkyl group of C<sub>8</sub>, unsubstituted, or substitution (here said alkyl, alkylene, cycloalkyl, and a phenyl group) one hetero atom or some which were chosen from the group which does not couple directly with alpha-keto group and comprises oxygen, nitrogen, phosphorus, and sulfur may be included -- it is -- or -- or R'\*], So that said aroma compound containing an olefin functional group may be removed after drawing out of the aforementioned gamma-hydrogen atom, It is the line or branch alkyl group of unsubstituted or substitution which comprises the portion to which the aroma compound which has at least in gamma hydrogen which can be drawn out to alpha-keto functionality, and contains an olefin functional group is derived. ;

R''\* is an organic portion of the first to which hydrogen or methyl, ethyl, t-butyl group, aroma aldehyde, or ketone is derived, or secondary-alcohol R''OH, Use as a system for delivery in the case of an exposure of alpha-ketoester of] which is basis R'\* and the basis to which at least one [ R'' ] of \* was derived from an aroma compound here.

[Claim 15] R''\* is an organic portion of the first or secondary alcohol in which aroma aldehyde or ketone is derived, The use according to claim 14 which is a line excluding [ R'\* ] substitution or an unsubstituted phenyl group, a cyclohexyl group, a cyclopentyllic group, or n-butyl group or C<sub>1</sub> of a branch – a C<sub>4</sub>-alkyl group.

[Claim 16] The use according to claim 15 whose R'\* is a phenyl group, a cyclohexyl group, a cyclopentyllic group, a methyl group, an ethyl group, or an isopropyl group.

[Claim 17] Aroma aldehyde or ketone to which the first or secondary alcohol which exists in alpha-ketoester as which \* is defined by formula (III) as for R'' of organic portions is derived, Citronellal, citral, hydroxycitronellal, methyl dihydrojasmonate, 4-(4-hydroxy-1-phenyl)-2-butanone, [3-(4-t-butylphenyl)-2-methylpropanal], Alt. or \*\*\*\*- anisaldehyde, menthone, 2-pentyl 1-cyclopantanone, Use given in any 1 paragraph to claims 14–16 which are a line of 2-naphthalenyl-1-ethanone, 4-(1,1-dimethylpropyl)-1-cyclohexanone, benzylacetone, saturation, or an unsaturation or C<sub>6</sub> of a branch – C<sub>13</sub>-aldehyde.

[Claim 18] Use given in any 1 paragraph to claims 14–17 whose aroma compound containing an olefin functional group to which R'\* in formula (III) is derived is linalool, a myrcene, myrcenol, 1,3,5-undecatrien, a 9-decene 1-oar, or allyl heptanoate.

[Claim 19] Use as a perfume component of alpha-ketoester given in any 1 paragraph to claims 14–18 on conditions of removing decyl 2-oxo propanoate, (Z)-3-hexenyl 2-oxo

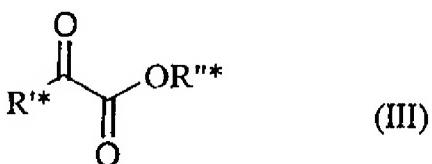
propanoate, and 2-ethyl-3-methylbutyl 2-oxo propanoate.

[Claim 20] An aroma composition or aromatizing products which are obtained by use given in claims 1-8 and any 1 paragraphs from 14 to 19.

[Claim 21] The formal aroma composition according to claim 20 or aromatizing products of a perfume or a colon, a bus or shower gell, a hair care product, cosmetics, a body deodorant, a solid or a liquid air cleaning agent, a detergent, a textile softening agent, or household articles.

[Claim 22] An omnipotent cleaner or an omnipotent home use cleaner of a form of powder, a fluid, or a tablet, The aromatizing product of a form of a cleaner for windows, a furniture polish agent, a textile conditioner, a softening agent or a detergent, a shampoo, hair conditioner, reeve yne hair conditioner, or hair spray according to claim 21.

[Claim 23] A formula[Formula 12]



R' \* among [type The C<sub>1</sub> – C<sub>35</sub>-alkyl group or alkylene group of unsubstituted or substitution of a line or a branch, C<sub>3</sub> of unsubstituted or substitution – a C<sub>8</sub>-cycloalkyl group, the replaced phenyl group (here said alkyl, alkylene, cycloalkyl, and a phenyl group) one hetero atom or some which were chosen from the group which does not couple directly with alpha-keto group and comprises oxygen, nitrogen, phosphorus, and sulfur may be included -- it is -- or -- or R' \*, So that said aroma compound containing an olefin functional group may be removed after drawing out of the aforementioned gamma-hydrogen atom, They are a line of unsubstituted or substitution which comprises the portion to which the aroma compound which has at least in gamma hydrogen which can be drawn out to alpha-keto functional group, and contains an olefin functional group is derived, or an alkyl group of a branch. ;

R'', \* is an organic portion of the first or secondary alcohol derived, and hydrogen or methyl, ethyl, t-butyl group, aroma aldehyde, or ketone here, They are basis R' \* and the basis to which at least one [ R'' ] of \* was derived from the aroma compound, However, R' \* is not a methyl group, R'' -- \* -- methyl or benzyl -- not but -- and alpha-ketoester of] which (-)-(1S,1R)1,7,7-trimethyl bicyclo[2.2.1] heptane- 2-yl (4-methylphenyl) oxo acetate and hexyl (cyclohexyl) oxo acetate remove.

[Claim 24] R'' \* is an organic portion of the first or secondary alcohol in which aroma aldehyde or ketone is derived, The alpha-ketoester according to claim 23 which is a line excluding [ R' \* ] a cyclohexyl group, a cyclopentyllic group, or n-butyl group or C<sub>1</sub> of a branch – a C<sub>4</sub>-alkyl group.

[Claim 25] The alpha-ketoester according to claim 24 whose alkyl group is a methyl group, an ethyl group, or an isopropyl group.

[Claim 26] Aroma aldehyde or ketone to which the first or secondary alcohol which exists in alpha-ketoester as which \* is defined by formula (III) as for R'' of organic portions is derived, Citronellal, citral, hydroxycitronellal, methyl dihydrojasmonate,

4-(4-hydroxy-1-phenyl)-2-butanone, [3-(4-t-butylphenyl)-2-methylpropanal], Alt. or  
\*\*\*\*- anisaldehyde, menthone, 2-pentyl 1-cyclopentanone, 2-naphthalenyl-1-ethanone,  
4-(1,1-dimethylpropyl)-1-cyclohexanone, alpha-ketoester given in any 1 paragraph to  
claims 23-25 which are a line of benzylacetone, saturation, or an unsaturation or C<sub>6</sub> of  
a branch - C<sub>13</sub>-aldehyde.

[Claim 27] An aroma compound containing an olefin functional group to which R' \* in  
formula (III) is derived, alpha-ketoester given in any 1 paragraph to claims 23-26 which  
is linalool, a myrcene, myrcenol, 1,3,5-undecatrien, a 9-decene 1-oar, or allyl  
heptanoate.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

The technical field and advanced technology with which an invention belongs This invention relates to the perfume industrial field. This can make said aroma alcohol emit about the aroma composition or aromatizing products containing the aliphatic series of aroma alcohol which defines especially this invention below, or the kind of aromatic ketoester in the case of exposure, especially daylight exposure. This invention is a precursor of aroma aldehyde and ketone.

And it is related also with alpha-ketoester of alcohol which is defined as the following which can make this aroma ketone or aldehyde emit in the case of exposure, especially daylight exposure.

The aforementioned alpha-ketoester can contain further the alkyl group derived from the aroma molecule which may contain various substituents in an alpha position and, to which the alkyl group has an olefin unsaturation in it to a keto group. An unsaturation molecule and/or aldehyde, or ketone is emitted in exposure of alpha-ketoester, especially the case of daylight exposure.

**[0002]**

It has an interest especially in the compound to which the thing "it sticks" according to a chemical bond or an intermolecular force like adsorption can do an aroma molecule, and this aroma molecule can be applied long time for example, which can be made to emit by operation of heat, an enzyme, or daylight in perfume industry. In order to perceive an aroma molecule, it is necessary to volatilize it. Although many aroma compounds in which good substantivity is shown are publicly known, they can remain in the spreading surface for several days, therefore it can perceive between the time, a large majority of aroma compounds are very volatility, and it becomes impossible to already perceive those characteristic smells even for several after-spreading hours.

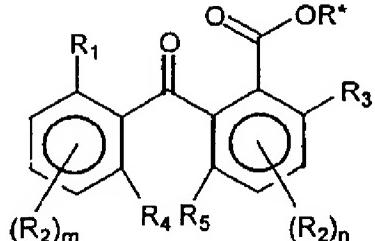
**[0003]**

Therefore, it is desirable to provide the perfume delivery system (fragrance delivery system) which can make it able to emit, controlling one sort or several sorts of aroma compounds, and can hold a desired smell over long time.

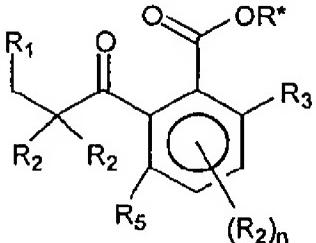
**[0004]**

Detailed description Now, the aroma delivery system to which aroma alcohol can be made to emit in the case of exposure, especially daylight exposure was found out. One of the purposes of this invention is a formula. [0005]

**[Formula 13]**



(I)

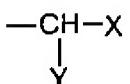


(II)

[0006]

The inside of [type and R<sub>1</sub> are hydrogen or a formula. [0007]

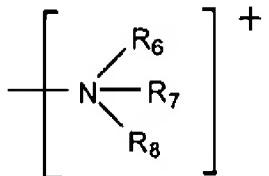
[Formula 14]



[0008]

(Among a formula, X and Y may be the same or different, and regardless of mutual)  
 Hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch – C<sub>12</sub>-alkyl or an alkoxy group, the phenyl group that  
 may be replaced, C<sub>2</sub> – a C<sub>12</sub>-olefin group, an alcohol group, a CO<sub>2</sub>M basis, a –NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub> group,  
 or a formula [0009]

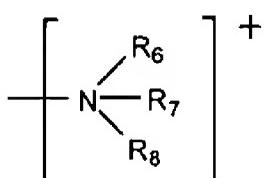
[Formula 15]



[0010]

Express the basis showing a \*\* group and R<sub>2</sub>. It may be the same as or different from R<sub>1</sub>,  
 and The C<sub>1</sub> – C<sub>12</sub>-alkyl or the alkoxy group of hydrogen, a line, or a branch, The phenyl  
 group which may be replaced, C<sub>2</sub> – a C<sub>12</sub>-olefin group, an alcohol group, a CO<sub>2</sub>M basis, a  
 –NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub> group, or a formula [0011]

[Formula 16]



[0012]

Express a \*\* group, polyalcohol, or a polyether group, and R<sub>3</sub>, Express hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch - C<sub>4</sub>-alkyl or an alkoxy group, an OH radical, or NH<sub>2</sub> group, and R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub>. May express independently what was described above by R<sub>1</sub>, and it may be the same as or different from R<sub>1</sub>, and may differ mutually, or or R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub>. It becomes together, the crosslinking group (this crosslinking group may be methylene or a keto group) between two aromatic rings is formed, and m is an integer of 0-3.

n is an integer of 0-2 and R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>, . [ whether the alcohol group or phenyl group which has a hydrogen, C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alkyl group, C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>-alkyl chain respectively is expressed independently, and ] Or R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> become together with a nitrogen atom, and 5 members or six membered-rings which may contain another hetero atom are formed, R<sub>8</sub> expresses the alcohol group or phenyl group which has a hydrogen, C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alkyl group, C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>-alkyl chain, and M, Expressing hydrogen or an alkaline metal, R\* is a delivery system which comprises 2-benzoyl benzoate of] and 2-alkanoyl benzoate which are the organic portions derived from first or second aroma alcoholic R\*OH.

#### [0013]

By said definition, in mentioning aroma alcohol, it not only has a smell, but it always means publicly known alcohol as useful as a perfume component for preparation of perfume or aromatizing products in a person skilled in the art. The standard which an advantageous perfume component should meet is publicly known to a person skilled in the art, and the originality, the stability, and a specific price/performance ratio of a fragrance note is included by especially this standard. The un-restrictive example of the aroma alcohol which can be used together with the benzoate of this invention is given below.

#### [0014]

the case where R\* is geraniol as for the hydrocarbyl group of said alcohol, for example, R\*OH, when mentioning organic partial R\* of aroma alcoholic R\*OH from the above -- a geranyl group -- it comes out.

#### [0015]

The advantage of the aroma delivery system of this invention is at the point which can emit gradually aroma alcoholic R\*OH to which benzyl benzoate ester of formula (I) or alkanoyl benzoate of formula (II) is derived. Especially discharge takes place, when said ester is exposed to daylight. In the case of absorption of the energy from this light, ester receives the photoreaction and aroma alcohol is emitted to the circumference from a molecule during progress of this reaction. This discharge is performed under control, namely, like [ alcoholic R\*OH of a that constant rate / difference / of a grade / is formed over fixed time, and / in the case of volatile alcohol ], a very intense smell leaves at a stretch first, it is fragrant, and it does not disappear quickly. Since discharge of alcoholic R\*OH may take place over several days or several weeks, although use of the system of this invention is a comfortable scent, it eliminates the fault of many aroma alcoholic R\*OH(s) which are very also volatility. Good examples are a SHITORONE toll and geraniol.

When these are applied on the surface of a tile and a window into the washing process which uses a fluid cleaner (it is used with a solution and is skill), it is short, for example, 2 hours will only be able to be perceived and 1 or the typical smell of this

alcohol will disappear within several hours.

It cannot be overemphasized that an important role is played in time [ an aroma molecule is perceived and the concentration of alcohol under spreading gets ] of a between.

[0016]

When the system of this invention is used, 2-benzoyl benzoate of an aroma delivery system or 2-alkanoyl benzoate, Since it remains as it is into the solution which contains the surface or them to which it is not volatility at all or not volatility but they were almost applied and aroma alcoholic R\*OH is emitted only in the case of exposure, the typical smell of alcoholic R\*OH is substantially perceived over long time. It is clear that alcohol of the quantity in which consciousness is possible can be especially supplied over several days or several weeks by this reaction according to the quantity of an aroma delivery system or concentration, exposure time, its intensity, and its wavelength.

[0017]

2-benzoyl benzoate ester of said formula (I) which can have various substituents in the position of R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, and R<sub>5</sub> is publicly known as a photosensitive compound. These ester was used as a protective group of alcohol by organic synthesis, and making the alcohol which exists by a photolysis subsequently to the inside of an ester functional group emit was proposed (Porter in addition to this work and J. Org. Chem 1996, 61, and 9455 to 9461 reference). These authors conducted the experiment using different alcohol, and have indicated discharge of the geraniol from geranyl 2-benzoyl benzoate (R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>4</sub>=R<sub>5</sub>=H). However, using it in perfume industry as an aroma delivery system which can make aroma alcohol emit said ester over long time, therefore brings about a sustained-release aroma effect is not indicated or proposed.

[0018]

As basis R\* which derives said aroma alcoholic [ in formula (I) ] R\*OH, the basis usually derived to a person skilled in the art from publicly known arbitrary aroma alcohol can be used. Since the first and secondary alcohol were separated when they were exposed to daylight, it was proved by this invention that it is advantageous.

[0019]

As an un-restrictive example of the alcohol which can be used in the form of 2-benzoyl benzoate ester by this invention, Anise alcohol, cinnamyl alcohol, fenchyl alcohol, A 9-decene 1-oar, a FENECHI roll, citronellol, 3-methyl-5-phenyl 1-pentanol (manufacturer:) [ Firmenich SA and ] Geneva, Switzerland, and Mayol<sup>(R)</sup> (7-p-menthonaphthene 1-all; -- manufacturer: --) [ Firmenich SA and ] Geneva, Switzerland, geraniol (3,7-dimethyl- 2,6-octadien 1-oar), (Z) A-3-hexen-1-oar, 1-hexanol, 2-hexanol, 5-ethyl-2-nonal, a 2,6-nonadiene 1-oar, borneol, A 1-octen-3-oar, cyclomethyl citronellol, decanol, Dihydroeugenol, 8-p-menta Norian, 3,7-dimethyl-1-octanol, A dodecanol, eugenol, isoeugenol, Tarragol<sup>(R)</sup> (2-methoxy-4-propyl-1-cyclohexanol; manufacturer : Firmenich SA, Geneva, Switzerland), Polysantol<sup>(R)</sup> [(E)-3, 3-dimethyl 5-(2', 2', and 3'-trimethyl 3'-cyclopentene 1'-yl)-4-penten-2-all; -- manufacturer:, [ Firmenich SA and ] Geneva and Switzerland] and Limbanol<sup>(R)</sup> [1-(2', 2', 3', and 6'-tetramethyl cyclo \*\*\*\*\*- 1-yl)-3-hexanol; manufacturer:Firmenich SA, Geneva, and Switzerland] are mentioned.

[0020]

However, the method of this invention is completely common and it is very clear that a person skilled in the art is related also with many alcohol of others which can be

chosen as a functional group of the sense-of-smell effect that achievement is desired by the usual knowledge in this industry. Therefore, although said list is publicly known to a person skilled in the art and the aroma alcohol which can improve delivery is explained more concretely, It is very impossible clearly to mention thoroughly 2-benzoyl or 2-alkanoyl benzoate ester which can be used into all the alcohol of formula R<sup>\*</sup>OH which has a comfortable smell, and the aroma delivery system of this invention.

[0021]

It is clear from the above that an aroma delivery system's it is especially suitable especially in order to send aroma alcoholic R<sup>\*</sup>OH which is very volatility or has a low consciousness threshold, for example, geraniol, citronellol, or a FENENCHI roll.

Therefore, according to this invention, the latter benzoyl and alkanoyl benzoate ester (I) are advantageous.

[0022]

The chemical reaction to which aroma alcohol is made to emit may occur, only when hydrogen radical H and a source exist in an aroma delivery system. It is thought that said hydrogen radical is moved to oxygen of a keto functional group by the first reaction process. Such a source may be a thing of intramolecular, namely, it may be a thing between whether a hydrogen radical is produced from 2-benzoyl benzoate of formula (I), or the 2-alkanoyl benzoate of formula (II) itself, and a molecule, That is, a hydrogen radical arises from the source from which others which exist in the medium by which ester is incorporated differ. An intramolecular course or a mechanism is among all the coating media considered, therefore is a common mechanism which may happen in the state of a fluid or a solid. However, the intermolecular mechanism is possible only in a solution and is not possible in a solid state. The un-restrictive example of the coating medium of a liquid state is a liquid air cleaning agent to which aroma alcohol is made to emit in the case of exposure. The example of discharge of aroma alcohol of a solid state is the tile or the surface like the surface of a window washed with the cleaner with which this contains the aroma delivery system of this invention.

Therefore, a system deposits on the after-washing surface and remains as a solid coat after evaporation of the fluid which exists in a cleaner.

However, please understand it as the term "solid" used above being used in order that these may show in it the benzoate in a true solid, a crystal, or the raw state where it may be amorphous and the difference of a grade may be an oily matter of that viscosity.

[0023]

About 2-benzoyl benzoate of said formula (I) R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>, and whose R<sub>5</sub> are hydrogen, or 2-alkanoyl benzoate of said formula (II), an outside water matter radical source is required among a formula. Usually, a hydrogen radical is supplied with the solvent added to the solution which is drawn out from the solvent in which 2-benzoyl or 2-alkanoyl benzoate is dissolved in it, or contains said compound. The suitable source is publicly known to a person skilled in the art. The most important standard that the suitable source of a hydrogen radical should meet is that a stable radical is formed after drawing out of hydrogen. Regardless of other functional groups or structural element which exists in the same thing concerning said compound, existence of the hydrocarbon group which is not methyl or t-butyl is dramatically advantageous to the stable radical formation after hydrogen drawing out. Ethyl or n-propyl is included by the suitable basis. The second alkyl group of a branch, for example, isopropyl, and s-butyl are still more advantageous. A solvent contains an isopropyl group or the case where they are the first or secondary alcohol is advantageous. :aliphatic series and aromatic alcohol whose un-restrictive example of the kind of solvent is the following, For example, methanol,

ethanol, propanol, decanol, or benzyl alcohol. Especially, isopropanol; Diol and polyol, for example, ethylene glycol, Glycerol, a polyethylene glycol, propylene glycol, or a polypropylene glycol; Ketone, For example, diisopropyl keton; Ester, for example, an isopropyl acetate; aromatic solvent, For example, ethylbenzene, cyclohexylbenzene, or isopropylbenzene (cumene), Di- or triisopropyl benzene; Ether, for example, diisopropyl ether, A tetrahydrofuran, Monod, di-, or triethylene glycol wood ether, Diethylene-glycol monoether or polyethylene-glycol wood ether; amino alcohol, for example, mono-, di- or triethanolamine; hydrocarbon, especially branch hydrocarbon (limonene is included).

[0024]

The first and secondary alcohol especially isopropanol, 1-dodecanol, 2-tridecanol, butanol, or amyl alcohol is included by the advantageous solvent.

[0025]

Of course, said all solvents can also be used for the benzoyl and alkanoyl benzoate ester to which react to in an intramolecular course and aroma alcohol is made to emit. In such a case, R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>, or R<sub>5</sub> is a source of an intramolecular hydrogen radical, as indicated below.

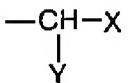
[0026]

Said solvent is chosen according to those power to which a hydrogen radical is made to emit.

[0027]

The intramolecular course of discharge of aroma alcohol is a formula although this has at least one of formula (I) or basis R<sub>1</sub> of (II), R<sub>4</sub>, or R<sub>5</sub> in the 2nd place to a keto functional group. [0028]

[Formula 17]

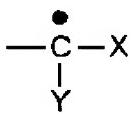


[0029]

It is a \*\* group and a hydrogen radical is easily moved to a keto functional group by the contiguity (the advantageous transition state in energy is possible by this) to the keto functional group of basis R<sub>1</sub> after this. The radical by which X and Y are generated

[0030]

[Formula 18]



|

[0031]

It is chosen so that it may be made to stabilize, and this remains, after moving [ drawing out of a hydrogen radical and ] to a keto functional group. The suitable bases X and Y which can stabilize a radical, It is publicly known to a person skilled in the art, and X and Y are chosen according to each benzoyl benzoate and aroma alcoholic R<sup>\*</sup>OH used into said aroma delivery system, in order may be the same or different and to bring about the releasing speed of a good result, i.e., desired aroma alcohol. It is

advantageous that it is the basis which X and Y described above about formula (I) and (II) regardless of mutual.

[0032]

In addition to substituent R<sub>1</sub> of the 2nd place of a ring, the compound of formula (I) can contain another substituent R<sub>4</sub> in the 6th place to a keto functional group. This substituent R<sub>4</sub> of function [ it / as a source of a hydrogen radical ] is [ after revolving around the single bond between a keto functional group and a phenyl ring ] clear. The same thing is applied also to basis R<sub>5</sub> of said formula (I) or (II), and this exists by a case in the phenyl ring which has an ester functional group. R<sub>5</sub> can function also as a source of a hydrogen radical after rotation of a phenyl group. Therefore, R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> express the same thing as R<sub>1</sub> defined above, R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> may be the same as R<sub>1</sub>, or different things from R<sub>1</sub> may also differ mutually respectively.

[0033]

The bridge may be further constructed over 2-benzoyl benzoate or two phenyl groups of formula (I) by methylene or the keto group.

[0034]

When each alkanoyl benzoate which is each benzoyl benzoate of formula (I) or formula (II) had substituent R<sub>3</sub> other than hydrogen in the ortho position to a -COOR\* functional group, the advantageous thing became clear about discharge of aroma alcohol. The purpose of this substituent is to establish the advantageous conformation of a -COOR\* functional group to the keto group respectively returned as opposed to the keto group, in order to promote the ring closure to the lactone which happens after discharge of alcohol.

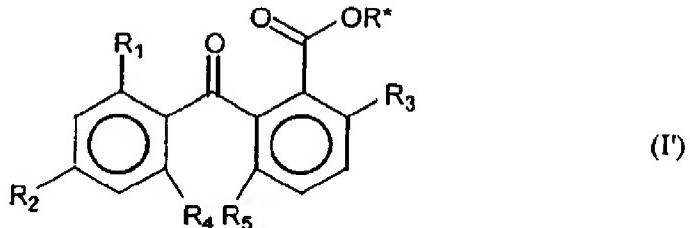
Discharge of aroma alcoholic R\*OH breaks out by this reaction. The arbitrary bases which are inertness can be used to a -COOR\* functional group as a matter of fact, and these are publicly known to a person skilled in the art. the C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alkyl, alkoxy \*\*OH, or NH<sub>2</sub> of the basis which said formula (I) and (II) defined, i.e., a line, and a branch -- effect -- and natural -- it turned out to be suitable from a viewpoint of the synthetic ease of carrying out.

[0035]

The benzoyl benzoate of formula (I) and the alkanoyl benzoate of formula (II) have one or more substituent R<sub>2</sub> in the position which was indicated further above and defined. However, the case where it is advantageous that R<sub>2</sub> uses ester which is bases other than hydrogen for the reason of the easy availability of 2-benzoyl and 2-alkanoyl benzoate in which this invention \*\*\*\*s substituent R<sub>2</sub> \*\*\*\*\*. It is not so important to the reactivity of the aroma delivery system of this invention, and performance. However, the stability of 2-benzoyl of this invention and 2-alkanoyl benzoate can be adapted to the application at [ the ] every request. 2-benzoyl benzoate can be made more into hydrophilic nature by one or more basis R<sub>2</sub> which is for example, a quaternary amine group, a polyalcohol group, or a polyether group. The detailed example of this functional group is publicly known to a person skilled in the art, and these bases are chosen according to a desired effect.

[0036]

Advantageous 2-benzoyl benzoate ester of this invention is a formula. [0037]  
[Formula 19]



[0038]

R<sub>1</sub> is C<sub>3</sub> of the branch containing the second hydrocarbon group – a C<sub>4</sub>-alkyl group among [type.

R<sub>2</sub> is C<sub>3</sub> of a branch – a C<sub>4</sub>-alkyl group, and is the same as that of R<sub>1</sub>, and R<sub>3</sub>, Are hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch – a C<sub>4</sub>-alkyl group, and R<sub>4</sub>, Are hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch – a C<sub>4</sub>-alkyl group, and R<sub>5</sub>, R\* is like [ it is hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch – a C<sub>4</sub>-alkyl group, and ]] which is an organic portion derived from first or second aroma alcoholic R\*OH.

[0039]

Usually, the case where R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>, or R<sub>5</sub> which bears movement to the keto functional group of a hydrogen radical about said formula (I) and (I') is an isopropyl group regardless of the substituent of others which may exist in a molecule is advantageous. The isopropyl group was the easiest to come to hand from a composite viewpoint, and turned out to be the substituent which moves hydrogen to a keto functional group easily (this is based on the power which forms a stable radical after hydrogen drawing out).

[0040]

The most advantageous compound by said formula (I') Geranyl 2-(2'-isopropylbenzoyl) benzoate, Geranyl 2-. (2' and 4'-diisopropyl- benzoyl) Benzoate. And 3,3-dimethyl- 5-. 2' and 2'. 3'-trimethyl 3'-cyclopentene 1'-yl-4-pentene-2-yl 2- (2'.) The [(E)-3,3-dimethyl- 5-(2', 2', and 3'-trimethyl 3'-cyclopentene 1'-yl)-4-penten-2-oar which is 4'-diisopropylbenzoyl benzoate, Firmenich SA -- Geneva -- Switzerland -- from -- a name -- Polysantol -- -- (R) -- -- marketing -- secondary alcohol -- it is --].

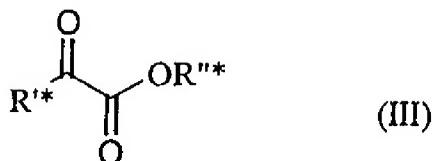
[0041]

2-benzoyl of this invention and 2-alkanoyl benzoate, It is respectively compounded by esterifying advantageously 2-benzoyl and 2-alkanoyl benzoic acid by a publicly known method in desired alcohol using pyridine and 4-dimethylaminopyridine in 1,3-dicyclohexylcarbodiimide to a person skilled in the art. Said benzoic acid is obtained from each phthalic anhydride. For example, this latter is made to react by substitution, or desired unsubstituted benzene and Friedel-Crafts reaction. When required, each phthalic anhydride can also be made to react to the substitution of a Grignard reagent and a request, unsubstituted benzene, the organolithium compound of an alkane, or other suitable organic metallic compounds respectively.

[0042]

Another purpose of this invention is a formula. [0043]

[Formula 20]



[0044]

R' \* among [type The C<sub>1</sub> – C<sub>35</sub>–alkyl group or alkylene group of unsubstituted or substitution of hydrogen, a line, or a branch, C<sub>3</sub> of unsubstituted or substitution – a C<sub>8</sub>–cycloalkyl group, the phenyl group (not coupling directly said alkyl, alkylene, cycloalkyl, and a phenyl group with alpha-keto group here -- and oxygen.) of unsubstituted or substitution one hetero atom or some which were chosen from the group which comprises nitrogen, phosphorus, and sulfur may be included -- it is -- or -- or R' \*, So that said aroma compound containing an olefin functional group may be removed after drawing out of the aforementioned gamma-hydrogen atom, It is the substitution, the unsubstituted line, or branch alkyl group which comprises the portion to which the aroma compound which has at least in gamma hydrogen which can be drawn out to alpha-keto functional group, and contains an olefin functional group after this is derived. ; R'' \* is an organic portion of the first or secondary alcohol in which hydrogen or methyl, ethyl, t-butyl group, aroma aldehyde, or ketone is derived.

At least one of \* is an aroma delivery system which comprises alpha-ketoester of] which is basis R' \* and the basis derived from the aroma compound R. "

[0045]

By said definition, in mentioning an aroma compound, aldehyde, or ketone, it not only has a smell, but it always means a publicly known compound as useful as a perfume component for preparation of perfume or aromatizing products in a person skilled in the art. The standard which an advantageous perfume component should meet is publicly known to a person skilled in the art, and the originality, the stability, and a specific price/performance ratio of a fragrance note is included by especially this standard. The un-restrictive example of the aroma compound which can be used together with alpha-ketoester of this invention is given below.

[0046]

alpha-ketoester of said formula (III) makes an aroma compound emit like the aforementioned 2-benzoyl benzoate and 2-alkanoyl benzoate in the case of exposure, especially daylight exposure. However, alpha-ketoester of formula (III) the aroma compound containing an olefin functional group to a keto functional group from basis [ of the 1st place ] R' \*. Or the aroma aldehyde, ketone, or both which are derived from alcoholic R''\*OH (\* will exist in the ester functional group of the ketoester of this invention from now on in R'' of organic portions) can be made to emit.

[0047]

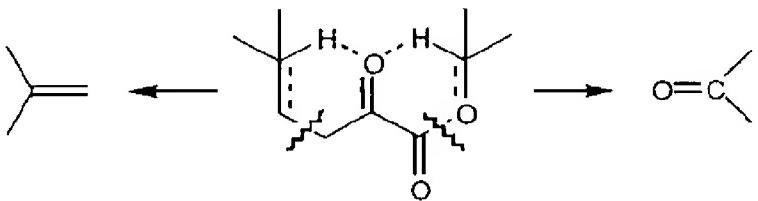
It is clear from the above that R'' \* is a hydrocarbyl group of said alcohol when R'' of organic portions of aroma alcoholic R''\*OH mention \*, for example, it is a menthyl group when R'' of \*OH(s) are menthol.

[0048]

Discharge of the aroma compound from ketoester is performed to alpha-keto functional group by the elimination reaction to said keto functional group after the intramolecular transfer of the hydrogen radical in which drawing out like gamma is possible. Each portion of the molecule by which the hydrogen radical was drawn out from there ranks second, and it is desorbed from it from the ketoester returned under the simultaneously form of a double bond. Although the above is illustrated by the following formula, the possible substituent in each portion of a molecule is omitted from the reason of lucidity among the figure. The dotted line has shown the double bond which will be formed after desorption.

[0049]

[Formula 21]



[0050]

Please understand it as the ability of alpha-ketoester of this invention to emit one molecule per molecule of alpha-ketoester of an aroma compound, or both. As movement to alpha-keto functional group of hydrogen is illustrated above, when it can take place from another [ one side of this functional group, or ] side, a particular part with a molecule emits ketone or aldehyde, and a certain particular part emits an olefin compound. The ratio of two sorts of output emitted is influenced by the relative velocity of each hydrogen shift reaction. according to a desired effect, alpha-ketoester of this invention can be adjusted so that the aroma compound which emits aroma ketone or aldehyde chiefly, or contains an olefin group chiefly may be emitted or the both may be emitted. When only one sort of two sorts of aroma compounds should be made to emit from alpha-ketoester of this invention, The portion of the molecule to which discharge should take place from there and which does not come out does not contain at least in gamma the hydrogen atom which can be drawn out to a keto functional group, i.e., it is in whether a hydrogen atom exists in said position at all, and the paddle gap which is what is not drawn out.

[0051]

Under formation of the molecule which alpha-ketoester by this invention is the 1st process, and does not contain any longer the hydrogen atom which can be drawn out at least in gamma to a keto functional group, emitting an olefin compound --; (said -- it carried out -- as -- the left-hand side of a molecule) -- it is the 2nd process and it is also clear that this molecule's it can rank second and ketone or aldehyde can be emitted from an ester functional group.

[0052]

The aroma delivery system containing alpha-ketoester of said formula (III) has all the advantages described above about 2-benzoyl of formula (I) and (II), and 2-alkanoyl benzoate, namely, the difference of take place [ discharge of the aroma compound of a that constant rate ] of a grade is clear. The very powerful smell it becomes impossible to perceive after comparatively short time leaves and is not fragrant at a stretch first so that a \*\* view may guess with the aroma compound containing volatile aldehyde, ketone, or an olefin group. Since this ester will remain in the solution which contains

the applied surface top or them if alpha-ketoester of this invention is used, such a fault is eliminated. In the case of exposure, one sort or several sorts of aroma compounds are emitted, and the compound of the quantity in which consciousness is possible can be especially supplied over several days or several weeks according to the quantity of alpha-ketoester or concentration, exposure time, and its intensity by this reaction.

[0053]

Another advantage of alpha-ketoester by formula (III) is protection to decomposition with a possibility of happening during storage of the reactant unstable aldehyde or ketone functional group in the molecule emitted.

[0054]

In the request of two kinds of different aroma compounds, alpha-ketoester of this invention can generate the mixture in a different rate.

[0055]

Usually, these can make a person skilled in the art emit publicly known arbitrary aroma aldehyde or ketone from alpha-ketoester of this invention chemically united in the form of ester of the second or primary alcohol which \*\*\*s in it.

[0056]

For the un-restrictive example of the aroma aldehyde which can be emitted from alpha-ketoester. The line or branch C<sub>6</sub> - C<sub>13</sub> aldehyde of saturation or an unsaturation, Citral, citronellal, can HOREN aldehyde (campholenicaldehyde), Thinner MIKKU aldehyde, hexyl cinnamic aldehyde, the formylpinane (formyl pinane), Hydroxycitronellal, cuminaldehyde, vanillin, ethyl vanillin, Lilial<sup>(R)</sup> [3-(4-t-butylphenyl)-2-methylpropanal; -- manufacturer: [ Givaudan-Roure SA and ] Vernier Switzerland], Lyral<sup>(R)</sup> [4- and 3-(4-hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexene 1-carbaldehyde; manufacturer: International Flavors and Fragrances, USA], Bourgeonal<sup>(R)</sup> [-- 3-(4-t-butylphenyl) propanal; -- manufacturer: -- Quest International, Naarden, and Netherlands]. HERIOFURU panhard [3-(1,3-benzodioxo roux 5-y1)-2-methylpropanal; -- manufacturer: [ Firmenich SA and ] Geneva and Switzerland] and Zestover (2,4-dimethyl-3-cyclohexene 1-carbaldehyde; -- manufacturer: --) [ Firmenich SA and ] Geneva, Switzerland, and Trifernal<sup>(R)</sup> (3-phenylbutanal; -- manufacturer: --) [ Firmenich SA and ] Geneva, Switzerland, alpha-SHINENSARU (sinensal), acetaldehyde (4-methylphenoxy), 1,3-benzodioxo roux 5-carboxyaldehyde (heliotropin), Scentenal<sup>(R)</sup> [-- 8(9)-methoxy-tricyclo [5.2.1.0. (2,6)] decane-3(4)-carbaldehyde; -- manufacturer: [ Firmenich SA and ] Geneva and Switzerland] and Limalinal<sup>(R)</sup> [(4R)-1-p-menthene 9-carbaldehyde; Manufacturer: Firmenich SA, Geneva and Switzerland], Cyclosal [3-(4-isopropylphenyl)-2-methylpropanal; manufacturer: Firmenich SA, Geneva, and Switzerland], Alt. and \*\*\*-anisaldehyde, 3-methyl-5-phenylpentanal, Acropal<sup>(R)</sup> [4-(4-methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexene 1-carbaldehyde; -- manufacturer: [ Givaudan-Roure SA and ] Vernier the mixture of Switzerland] and Intreleven<sup>(R)</sup> aldehyde [10-undecenal and 9-undecenal; Manufacturer: International Flavors and Fragrances, USA], muguet aldehyde (muguet aldehyde) [(3,7-dimethyl- 6-octenyl) acetaldehyde; Manufacturer: International Flavors and Fragrances, USA], 2,6-dimethyl- 5-heptanal, Precyclemon<sup>[[ (R) B]]</sup> 1-methyl-4-(4-methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexene 1-carbaldehyde; -- manufacturer: [ International Flavors and Fragrances and ] USA] and Isocyclocitral<sup>(R)</sup> (2,4,6-trimethyl 3-cyclohexene 1-carbaldehyde; manufacturer : International Flavors and Fragrances, USA) are included.

[0057]

For the un-restrictive example of the ketone which can be emitted from alpha-ketoester. Camphor, carvone, menthone, ionone, irone, damascenone, and contest (damacone) a pellet, Benzylacetone (4-phenyl-2-butanone), 1-carvone, 4-(4-hydroxy-1-phenyl)-2-butanone (raspberry ketone), Hedione<sup>(R)</sup> (dihydrojus MONEN acid methyl; -- manufacturer: --) [ Firmenich SA and ] Geneva, Switzerland, Neobutenone[1-(5,5-dimethyl- 1-cyclohexene-1-yl)-4-penten-1-one; Manufacturer:Firmenich SA, Geneva and Switzerland] and Calone<sup>(R)</sup> (7-methyl-2H, 4H-1, 5-BENZOJI oxepin 3-one; -- manufacturer: -- C. A. L. SA.) Grasse, France, Sulfox[(R [ 1 ], 4R)-8-mercaptop-3-p-menta non; manufacturer:Firmenich SA, Geneva and Switzerland], Orivone<sup>(R)</sup> [4-(1,1-dimethylpropyl)-1-cyclohexanone; manufacturer:International Flavors & Fragrances, USA], Delphone (2-pentyl-1-cyclopentanone; -- manufacturer: --) [ Firmenich SA and ] Geneva and Switzerland], 2-naphthalenyl-1-ethanone, and Veloutone (2,2,5-trimethyl 5-pentyl-1-cyclopentanone; -- manufacturer: --) [ Firmenich SA and ] Geneva, Switzerland, 4-isopropyl-2-cyclohexene 1-one, The isomeric mixture; manufacturer which is Iso E Super<sup>(R)</sup> [1-(octahydro 2, 3, 8, 8-Theta- \*\*\*- 2-naphthalenyl)-1-ethanone : International Flavors & Fragrances, USA], PURIKATON (Plicatone) [-- 5-methyl-exotricyclo [6.2.1.0 (2,7)] undecan-4-one; -- manufacturer: -- Firmenich SA, Geneva, and Switzerland] and large cyclic ketone (cyclopentadecanone), for example, Exaltone<sup>(R)</sup>, Delta Muscenone (mixture of 3-methyl-4-cyclo pentadecene-1-one and 3-methyl-5-cyclo pentadecene-1-one), and muscone (Muscone) (3-methyl-1-cyclopentadecanone) [-- these all Firmenich. ] which is a product made from S (Geneva, Switzerland) is included.

[0058]

All the compounds containing such an olefin group and the still more publicly known odoriferousness group in perfume industry can be used in principle about the aroma compound for which it has an olefin group. As an un-restrictive example of an odoriferousness group, the thio prototype of alcohol, ether, ester, aldehyde and a keto group, and said basis, nitril, nitro, and an olefin group are mentioned.

[0059]

As an un-restrictive example of the aroma compound which has an olefin group, Linalool, 1, 3, 5-undecatrien, a myrcene, myrcenol, Dihydromyrcenol, nerolidol, SHINENSARU, limonene, carvone, FARUNESSEN and an isopliers rate (1,3-dimethyl- 3-butenylo iso butyrate; -- manufacturer: --) [ Firmenich SA and ] Geneva, Switzerland, allyl 3-methylbutoxy acetate, eugenol, Rosalva (R), (9-decene 1-all; manufacturer:International Flavors & Fragrances, USA), and allyl heptanoate are mentioned.

[0060]

However, this invention is completely common and it is very clear that many the aldehyde, ketone, and olefins of others useful as an aroma compound can also involve. The person skilled in the art can choose by the fragrance emitting effect that publicly known general knowledge and achievement are expected these compounds by the person skilled in the art. Therefore, said list is publicly known to a person skilled in the art, and illustrates the compound which can improve the delivery. It is very impossible clearly to enumerate thoroughly all the aldehyde which can be used in the form of a derivative into alpha-ketoester of formula (III) which has a comfortable smell and is emitted by exposure from there, ketone, and olefins.

[0061]

alpha-ketoester of this invention is preferred in order to send the aroma compound containing the aroma aldehyde, ketone, and the olefin group which are very volatility or have a low perceptual threshold especially. In advantageous aldehyde and ketone,

citronellal, citral, hydroxycitronellal, Hedione<sup>(R)</sup>, Lilial<sup>(R)</sup>, raspberry ketone, Anisaldehyde, menthone, Delphone, Orivoene<sup>(R)</sup>, 2-naphthalenyl-1-ethanone and saturation, a line or C<sub>6</sub> of a branch - C<sub>13</sub>-aldehyde are included. Linalool, a myrcene, myrcenol, and Rosalva<sup>(R)</sup> are included by the advantageous aroma compound containing an olefin group.

[0062]

In using alpha-ketoester of this invention in order to make aldehyde or ketone emit chiefly, Basis R'\* Hydrogen, a phenyl group, cyclohexyl, or cyclopentyl, When at least gamma is not provided with the hydrogen atom which can be drawn out to methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, s-butyl, isobutyl, or t-butyl, i.e., alpha-keto functional group, or a hydrogen radical is drawn out from them, it is a basis which does not form a stable radical. Although a small amount of olefins are formed in the case of the latter and sold to it, this does not block the aldehyde or ketone emitted.

[0063]

When being used in order for alpha-ketoester of this invention to make only the aroma compound containing an olefin group similarly emit, When \* does not provide at least gamma with the proton which can be drawn out to hydrogen or methyl, ethyl or t-butyl group, therefore alpha-keto functional group or draws out a hydrogen radical from them, it is a basis which does not form a stable radical. [ of R" of bases ]

[0064]

R" of aroma delivery systems of this invention is [ \* ] the organic portions of the first or secondary alcohol in which aroma aldehyde or ketone is derived among a formula, The case where R'\* contains alpha-ketoester of formula (III) which are phenyl, cyclohexyl, a cyclopentylic group, a line or C<sub>1</sub> of a branch - a C<sub>4</sub>-alkyl group is advantageous.

[0065]

The aroma delivery system containing alpha-ketoester of formula (III) does not need an outside water matter radical source. Therefore, the aroma delivery system containing alpha-ketoester of this invention may include a solvent, and it is thought that the selection is not important. Alcohol, ether, ester, ketone, amine, and amino alcohol are included by a suitable kind of solvent.

[0066]

According to the product which contains alpha-ketoester by a usual applicable condition or this invention, discharge of alcoholic R"\*\*OH may be observed by reduction of the aldehyde or ketone which was based on the saponification of the ester functional group, or was formed by the exposure.

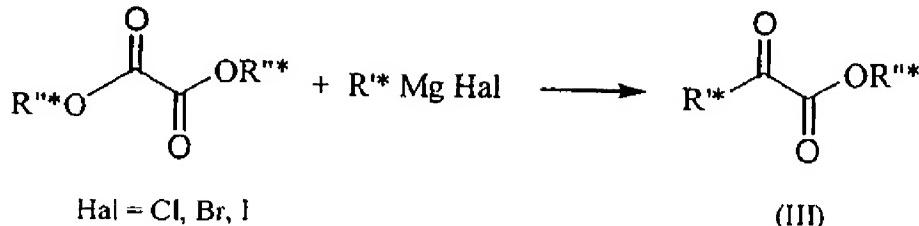
[0067]

On the other hand, alpha-ketoester of formula (III) can be manufactured according to esterification of each alpha-keto acid which uses the first or secondary alcohol which is a precursor of aroma aldehyde and ketone which should be emitted. the option for manufacturing alpha-ketoester of this invention -- first or second precursor alcoholic R" -- it is a reaction with the Grignard compound of suitable basis R'\* which bis(oxalyl)ester of \*\*OH and formula (III) defined. This reaction is illustrated by diagrammatic (I) below.

[0068]

Graph I [0069]

[Formula 22]



〔0070〕

[by which bis(oxaryl)ester is manufactured from an oxaryl chloride and desired alcohol -- the [ Synth. Commun. 1981, (11), 943-946, and / Org. Synth. Coll. ] -- 11 volume and 1943, 425 - 427 reference].

[0071]

Another synthetic pathway which obtains alpha-ketoester of a request of formula (III) is a Grignard reaction of available bis(oxalyl)ester and the Grignard compound of each basis  $R^*$  easily [ lower aliphatic alcohol, for example, methanol, ethanol, or propanol ].

Middle ester (IV) arises in that case.

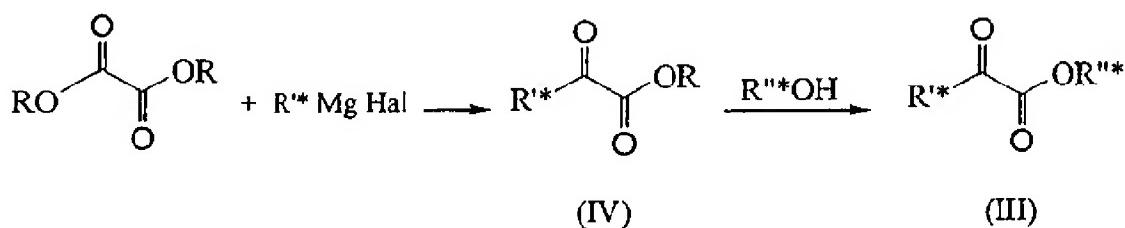
An ester exchange reaction with each precursor alcoholic  $R''^*OH$  is performed after said this ester (IV), and desired alpha-ketoester is obtained. Although this reaction is outlined by following diagrammatic (II),  $^*$  expresses among a formula  $R'^*$  and the thing indicated to formula (III)  $R''^*$ . Hal is Cl, Br, or I.

R is lower alcohol, for example, methyl, ethyl, propyl, or butyl.

〔0072〕

Graph II [0073]

[Formula 23]



[0074]

$R'$ \* is hydrogen, phenyl, or a methyl group among a formula, and various alpha-ketoester of formula (III) to which  $R''$ \* is derived from the alcoholic precursor of aroma aldehyde is indicated in literature.

〔0075〕

Hexyl (cyclohexyl) oxo acetate is also publicly known (and). [ of Bayer AG ] [ Germany-patent-application-public-presentation No. 2909951-specification-] This use of said compound as a start output for composition of the catalyst for a polymerization of an olefin is indicated to be emits n-hexanal in the case of an exposure.

[0076]

To Biochem. Z. 1935, (277), and 426-436 pages. (4-methylphenyl) Composition of (-)-bornyl ester of oxo acetic acid, i.e., (1S,2R) (-)1,7,7-trimethyl bicyclo[2.2.1] heptane- 2-yl (4-methylphenyl) oxo acetate, is indicated. A characteristic decision of this compound

is made with that physical data.

[0077]

Various compounds by said formula (III) which is various alkyls which OR''\* is methyl or benzyl and basis R'\* described above from literature of chemistry, the alkenyl, cycloalkyl, or a phenyl group are publicly known.

[0078]

However, there is no statement or suggestion about value of the compound according to formula (III) in the perfume industry as a photosensitive molecule of making an aroma compound emitting in the case of an exposure, anywhere.

[0079]

S. In Arctander work and the book of Perfume and Flavors Chemicals (1969, Montclair, New Jersey, USA). Decyl 2-oxo propanoate, (Z)-3-hexenyl 2-oxo propanoate, and 2-ethyl-3-methylbutyl 2-oxo propanoate are indicated.

There are also those smells and a composite short statement.

Emitting an aroma compound in the case of an exposure of said molecule is not indicated.

[0080]

The discharge from the delivery system of said aroma compound is penetrated in a house through light, for example, the usual window, and when exposed to the ordinary daylight which is not necessarily rich in especially UV line, it takes place. When exposed to the bright daylight of especially the outdoors, discharge of aroma alcohol, aldehyde, ketone, or an alkene is quicker than the time of being exposed to an indoor light inside a building, and it cannot be overemphasized that it happens more strongly. Of course, the reaction to which an aroma compound is made to emit from a delivery system can also be made to start with a suitable artificial lamp.

[0081]

The aroma delivery system of this invention can be used for the arbitrary fields in which it asks for gradual fixed discharge of said aroma compound. Therefore, when using it, it is most used with the functional perfume and the product which are exposed to daylight, or are applied to other products and exposed to light later [ the ]. The air cleaning agent of the form of a fluid or a solid is included, and when what does not contain a conventional air cleaning agent, i.e., the system of this invention, is used up by the suitable example after this using the delivery system of this invention, in addition, aroma can be made to emit to it. Another example is various cleaners, for example, window, and home cleaners, omnipotent cleaners, and furniture polish agents for cleaning the various surfaces. A cleaner can be carried out and such the surface carried out for being is diffused for a long time farther than the case where it carries out for common use of the scent of perfume being able to carry out a cleaner, and being. The detergent, the textile conditioner, and the textile softening agent for textile washing may be included by another example of representation, this may contain the delivery system of this invention for it, and this product may be a form of powder, a fluid, or a tablet. Whether it washed by such a detergent or a softening agent, the processed textiles, or cloth will diffuse an aroma compound, also after storing it several weeks or several months in a dark place, for example, a wardrobe.

[0082]

Discharge of an aroma compound takes place in said all examples of application. All the kinds that can be considered of the object for windows, home use, an omnipotent cleaner, an air cleaning agent, a detergent, a textile detergent, and a textile softening agent could be used using the aroma delivery system of this invention, and this was proved to be advantageous by all the kinds of said these examples of application.

[0083]

In the field of body care, the delivery system by this invention, It proves that it is especially suitable for application of these the very thing hair care field, and a shampoo, hair conditioner especially a reeve yne conditioner (leave- in conditioner), hair spray, and other hair care products are included by the detailed example.

[0084]

It can be said that all the products which can be applied to the surface in which exposure is possible at light can usually contain the system of this invention. The surface of the surface of the surface belonging to human being's body, for example, the skin, hair, a building, and an apartment, for example, a floor, a window, a tile, furniture, or textiles, for example, cloth, is included by the example. It is also clear that the system of this invention can be used in order to make aroma emit from the air cleaning agent of a fluid, for example, a fluid. However, it is thought that such a kind of possible application is not more common than the application on the surface of the aforementioned versatility.

[0085]

Of course, said example is only an example and is un-restrictive as reference to an advantageous mode. Functionality and all the newest products of others of good perfume can contain the system of this invention, and soap, a bus or shower gell, cosmetics, a body deodorizer, a perfume, and a colon are included by these products.

[0086]

this invention article can also be alone used by said application, and it can also be used for other perfume components, solvents, and persons skilled in the art together with an adjuvant in ordinary use. It is not necessary to explain in full detail about the character and kind of these auxiliary ingredients, and moreover this cannot be made into a thorough target, but the person skilled in the art can choose said auxiliary ingredients according to the character and the fragrance emitting effect searched for of a product which should give the usual knowledge and aroma. These perfume components belong to various chemical kinds like oil refinement of alcohol, aldehyde, ketone, ester, ether, acetate, nitrill, a terpene, hydrocarbon, nitrogen or the heterocyclic compound of sulfur content and nature, or the synthetic origin. The mode of a compound is found out by similar research of a standard reference, for example, S. Arctander work, Perfume and Flavors Chemicals (1969, Montclair, New Jersey, USA), the book of the latest version, or others by an example.

[0087]

The rate which blends the system of this invention into said various products changes within the value of the wide range. These values are influenced by the character of the auxiliary ingredients in said constituent when using the character of the character of the aroma compound which should be emitted, the product which should be aromatized, or output, the desired fragrance emitting effect, and the system of this invention, mixing with aroma auxiliary ingredients, a solvent, or the adjuvant of common use in this industry.

[0088]

By an example, the typical concentration of the order of 0.01 to 5 mass % or 10 mass % is mentioned to the mass of said consumer products blended. When using a system into an aroma composition, a perfume, or a colon, concentration higher than the above mentioned thing can be used.

[0089]

Now, although this invention is explained in full detail per following example, temperature is \*\* among an example and an abbreviation expresses the thing of use with

this industry.

[0090]

General embodiment of this invention :geraniol whose following chemicals are products on the market and which existed, Polysantol<sup>(R)</sup>, 2-benzoyl benzoate, Dicyclohexylcarbodiimide (DCC), a diisopropylcarbodiimide (DIC), 4-dimethylamino pyridine, magnesium shaving waste, 2-iodoisopropylbenzene, 1, 3-diisopropylbenzene, AlCl<sub>3</sub>, 1,2-dichloroethane, 1,2-dibromoethane, 2-norbornyl bromide, bromo cyclopentane, Citronellol, decanol, 4-methoxybenzyl alcohol, Lilial<sup>(R)</sup>, (-)-menthol, 2-pentylcyclopentanol, 4-(1,1-dimethylpropyl)-1-cyclohexanol, 1-(2-naphthalenyl) ethanol, an oxalyl chloride, diethyl oxalate, 3-methyl-2-oxo pentanoic acid, 2-oxo propionic acid, 2-oxobutanoic acid, bromocyclohexane, a bromobenzene, 2-oxo pentanoic acid, 4-bromoacetophenone, ethylene glycol, 2-bromo-tetradecane, 1-bromo-tetradecane.

[0091]

Geranyl 2-benzoyl benzoate (1), It is indicated to porter (Porter), others, and "journal OBU organic chemistry (Journal of Organic Chemistry) "1996, and 61, 9455-9461, and made and manufactured.

[0092]

A. The light emission examination on 2-benzoyl benzoate and 2-alkanoyl benzoate, and analytic operation light emission examination A light emission examination, As long as there was no statement in others, it carried out on the solution (representation concentration =0.005-0.01M) of each ester, or the film in the borosilicate glass volumetric flask (Pyrex<sup>(R)</sup>) of 10 ml of contents. The film was manufactured by dissolving ester into a little (<1ml) pentane or acetone, moving to the volumetric flask of 10 ml of contents, making it dry under nitrogen flow or decompression, rotating a flask, and distributing ester uniformly on a glass surface. Gas removal of the sample was not carried out. The fadeometer examination was done using Atlas Ci35 fadeometer possessing the inside filter of borosilicate glass and soda lime external filter which were set as 0.35 W/m<sup>2</sup> at 340 nm. The natural light examination was done by placing a sample into a metal rack outdoors during daytime. The natural striation affair was also able to be copied by using the UV lamp (VWR Scientific Products) of 8W366nm by intensity 500 microwatt/cm<sup>2</sup>.

[0093]

Analysis The quantity of the emitted alcohol was measured after the photolysis by GC analysis of the double repetition sample using alcohol as an external standard. The existence of alcohol by which light emission was carried out was investigated also by smelling the smell of a sample, using GC holding time and GC-MS. To it being neat and pouring in ester fluid, the solid coat was dissolved and it diluted in capacity of 10 ml among acetone. The sample was poured in as an acetone solution (at 1microl, the division 54:1, and injector 250 \*\*). Gas chromatography flame ionization detection (GC-FID) was performed using the SPB-1 micro packed column (a part for 30-m, 250-micrometer [ in inside diameter ], 0.25 micrometer of coat, carrier gas helium, and 1.0-ml/).

[0094]

The gas-chromatography-mass-spectrometry method (GC-MS) was performed using HP5890GC combined with the HP5989A mass spectrometer. GC separation used the SPB-1 micro packed column (a part for 30-m, 0.25-micrometer [ in inside diameter ], 0.25 micrometer of coat, carrier gas helium, and 1-ml/). SPB-1 column (a part for 30-m, 0.32-micrometer [ in inside diameter ], 0.25 micrometer of coat, carrier gas helium, and 1.3-ml/) was used for GC separation by the same temperature program used for GC-MS. The sample was poured

in as an acetone solution (at 1microl, the division 16:1, and injector 250 \*\*).

[0095]

B. The light emission examination on alpha-ketoester, and analytic operation light emission examination Although the light emission examination was done by the solution or coat of each ester, this is explained in full detail in each example about each glaring method to the following.

[0096]

It irradiated with all the samples using the xenon lamp (Heraeus Suntest CPS 460 W/m<sup>2</sup>) and the UV lamp (with UVP Model UVL-28 and 8W 360nm), or they are exposed to outdoor daylight, and each example indicates them about each sample.

[0097]

Analysis The analytical method of each sample with which it irradiated is explained in full detail in each example.

[0098]

Analysis HPLC SP8800 3 yuan pump, SP5750 injection valve, SP8780 automatic sampler, A Waters 490E UV detector and Spectra. Physics ChromJet integrator. The Spectra Physics apparatus which comprises a Macherey-Nagel Nucleosil 5 C<sub>18</sub> opposite phase column (125x4-mm inside diameter) (it eluted for 20 minutes from acetonitrile / water 1:1 with the inclination concentration liquid which comprises pure nitril) performed. Pouring capacity is 50microl and UV detector wavelength was fixed to 220 nm.

[0099]

Analysis GC for analysis of omnipotent / cleaner application for windows : A front column (30 cm) and Suppelco SPB-1 micro packed column (30 m) are used for pouring on a column by Carlo Erba MFC500, Subsequently it carried out by helium pressure 75kPa and the pouring capacity l of 2micro at 280 \*\* for 8 minutes by 115 \*\*. All the other GC analysis is the same apparatus that equipped Fisons AS 800 automatic sampler, Using the J&W Scientific DB1 micro packed column (15 m), it carried out at 260 \*\* at 70 or 80 \*\*, and, subsequently carried out by the pouring capacity l of 0.5micro by helium pressure 50kPa for 10 minutes.

[0100]

PE ATD400 or TDAS 5000 DESORUBA was made to desorb the analysis GC:Tenax cartridge for dynamic headspace analysis with heat. Subsequently, it is Supelco SPB-1 micro packed column (60 m) with Carlo Erba HRGC 5300 gas chromatography which made volatile matter content connect with FinniganITD-800 mass spectrometer. About citronellal analysis, using 0.75 mm in inside diameter, and 1 micron of films, Subsequently at 60 \*\*, to (a part for 3 \*\*/), and 280 \*\* to 120 \*\* for 5 minutes by (a part for 5 \*\*/). About a menthone fixed quantity, are 100 \*\*, and, subsequently analyze by (a part for 5 \*\*/) to 250 \*\*, or to or instead of. In both cases, it is Carlo Erba Vega 6000. Gas chromatography analyzed at 110-200 \*\* (a part for 6 \*\*/) using the Supelco SPB-1 micro packed column (30 m, 0.53 mm in inside diameter, 1 micron of films), using helium as carrier gas.

[0101]

example 1 manufacture a geranyl 2-(2'-isopropylbenzoyl) benzoate (2) of replaced 2-benzoyl benzoate

Magnesium (0.46 g, 19 millimol) and an iodine crystal were put in the dry round bottom flask, were heated, and magnesium was activated. adding diethylether and covering magnesium (50 ml) -- several drops of 2-iodoisopropylbenzenes in diethylether -- in addition, manufacture of the Grignard reagent was made to start While the latter advanced, the solution of 2-iodoisopropylbenzene (4.18 g, 17 millimol) in diethylether

(20 ml) was added over 20 minutes. The reaction mixture was stirred for 15 more minutes, and, subsequently it flowed back for 20 minutes. Phthalic anhydride (3.11 g, 21 millimol) in toluene (50 ml) was dropped to the Grignard reagent at the room temperature. Reaction temperature was raised to 60 \*\* and evaporation removed diethylether. The reaction was made to stir at 60 \*\* for 6 hours. The reaction mixture was poured out on ice and 10%HCl (100 ml), and it extracted twice with diethylether.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution (200 ml) washed the organic phase twice 10%. The aqueous phase was made into acidity with acetic acid (120 ml), and it extracted twice with diethylether (200 ml). Subsequently the organic phase was extracted twice with water 3 times by  $\text{NaHCO}_3$  (100 ml). The ether phase was dried, filtered and condensed on  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The yield was the 2-(2-isopropylbenzoyl) benzoic acid 1.43g (purity:% [ 94.6 ], isolation yield:31%).

[0102]

In order to esterify, the solution of the acid (3.77 g, 10 millimol) in pyridine (15 ml) obtained in this way, geraniol (1.4 g, 9 millimol), and 4-dimethylaminopyridine (DMAP, 0.244 g, 2 millimol) was manufactured under anhydrous conditions.

1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC, 2.06 g, 10 millimol) was added, and the reaction was stirred by nitrogen gas flowing down for 52 hours. The reaction mixture was distributed between 1M HCl and ethyl acetate. The organic extract was dried on  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and it filtered, and condensed in the vacuum. Flash column chromatography refined the esterification thing ( $\text{SiO}_2$ , cyclohexane:ethyl-acetate 7:1; isolation yield: 0.7 g, 48%), and the following analytical data were obtained.

[0103]

[External Character 1]

UV (シクロヘキサン) 240 ( $\epsilon$  13 000), 280 ( $\epsilon$  5 000);

$^1\text{H-NMR}$  (360MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 7.85 (m, 1H) ; 7.49 (m, 4H) ; 7.38 (m, 1H) ; 7.23 (dd, 1H,  $J=1, 8\text{Hz}$ ) ; 7.12 (m, 1H) ; 5.21 (1H, m) ; 5.05 (1H, m) ; 4.65 (1H, d,  $J=7\text{Hz}$ ) ; 3.70 (1H, m) ; 2.00 (4H, m) ; 1.66 (3H, br s) ; 1.63 (3H, br s) ; 1.58 (3H, br s) ; 1.28 (6H, d,  $J=7\text{Hz}$ )

$^{13}\text{C NMR}$  (90MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 198.7(s), 167.2(s), 150.1(s), 142.5(s), 142.1(s), 136.7(s), 131.6(d), 131.1(d), 130.6(d), 130.3(d), 129.5(d), 129.0(d), 126.4(d), 124.9(d), 123.8(d), 117.8(d), 62.4(t), 39.5(t), 29.3(d), 26.3(t), 24.1(q), 17.7(q), 16.5(q).

[0104]

b) geranyl 2-(2' and 4'-diisopropylbenzoyl) benzoate (3)

Phthalic anhydride (19.3 g, 0.13 mol) was put into the three flame dry round bottom flask under nitrogen. 1,2-dibromoethane (100 ml) and an aluminium chloride (36.0 g, 0.27 mol) were added. While dropping 1 and 3-diisopropylbenzene (20.4 g, 0.126 mol) for 1 hour, the reaction solution was stirred at the room temperature. The reaction mixture was stirred at 100 \*\* for 2 hours. It cooled to the room temperature and, simultaneously with completion, the reaction mixture was poured out on ice/chloride (1:1). Dichloromethane extracted the solution twice. The saturation sodium chloride aqueous

solution washed the organic extract, made it neutrality, and it was made to dry on anhydrous sodium sulfate, filtered, it condensed in the vacuum, and the deep brown oily matter of 80% of purity was obtained (isolation yield =36g, % yield = 74%). In this way, obtained 2-(2' and 4'-diisopropylbenzoyl) benzoic acid showed the following analysis characteristic. : [0105]

[External Character 2]

IR: (ストレート), 2965, 1695, 1670, 1605 cm<sup>-1</sup>,

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 7.98 (1H, dd, *J* = 1, 8 Hz), 7.59 (1H, m), 7.52 (1H, m), 7.37 (1H, dd, *J* = 1, 8 Hz), 7.31 (1H, d, *J* = 1.2 Hz), 7.09 (1H, d, *J* = 8 Hz), 6.94 (1H, dd, *J* = 2, 8 Hz), 3.82 (1H, m), 2.91 (1H, m), 1.25 (12H, m);

<sup>13</sup>C NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 198.6 (s), 170.9 (s), 153.2 (s), 151.0 (s), 143.8 (s), 133.9 (s), 132.3 (d), 131.7 (d), 130.6 (d), 129.8 (d), 128.9 (s), 128.7 (d), 125.0 (d), 122.7 (d), 34.3 (d), 29.0 (d), 24.1 (q), 24.1 (q), 23.7 (q), 23.7 (q);

LREIMS:  $m/z$  (相对量) 310 (5,  $M^+$ ), 265 (43), 249 (45), 221 (100), 149

(32), 84 (41), 49 (35).

[0106]

In this way, the acquired output (1.15 g, 3.7 millimol) was dissolved into anhydrous pyridine (10 ml) in the three flame dry round bottom flask. Geraniol (0.55 g, 3.6 millimol which were newly distilled), 4-dimethylaminopyridine (DMAP, 0.10 g, 0.8 millimol), and 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC, 0.76 g, 3.7 millimol) were added to this solution. The reaction mixture was stirred at the room temperature overnight. When completing, the reaction mixture was poured out on the ice (20g) of a flake, 32% chloride (24g), and ethyl acetate (30 ml), and was powerfully stirred for 10 minutes. The solution was extracted twice with diethylether and saturated sodium bicarbonate solution washed the organic phase twice with water. The organic phase was dried on anhydrous sodium sulfate, and it condensed under the vacuum. Made output remelt in pentane, and it was made to crystallize at 4 \*\*, and refined by filtering through cerite. The filtered solution was condensed in the vacuum and phase (normal phase) silica gel chromatography (20% diethylether / heptane) further usually refined it. geranyl 2-(2' and 4'-diisopropylbenzoyl) benzoate -- as a light yellow oily matter -- having isolated (isolation yield = 1.08g, % yield = 74.5%) -- : with the following analytical data [0107]

### [External Character 3]

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 7.76 (1H, dd, *J* = 3, 6 Hz), 7.51 (2H, m), 7.37 (1H, dd, *J* = 3, 6 Hz), 7.31 (1H, d, *J* = 2 Hz), 7.18 (1H, d, *J* = 8 Hz), 6.97 (1H, dd, *J* = 2, 8 Hz), 5.22 (1H, m), 5.04 (1H, m), 4.64 (2H, d, *J* = 7 Hz), 3.79 (1H, m), 2.92 (1H, m), 2.1-1.9 (4H, m), 1.74 (3H, br s), 1.62 (3H, br s), 1.58 (3H, br s), 1.28 (6H, d, *J* = 7 Hz), 1.25 (6H, d, *J* = 7 Hz);

<sup>13</sup>C NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 198.5 (s), 167.2 (s), 152.9 (s), 150.6 (s), 142.7 (s), 142.4 (s), 134.1 (s), 131.7 (s), 131.2 (s), 131.6 (d), 131.1 (d), 129.9 (d), 129.6 (d), 128.7 (d), 124.7 (d), 123.8 (d), 122.8 (d), 117.9 (d), 62.3 (t), 39.5 (t), 34.3 (d), 29.2 (d), 26.3 (t), 25.7 (q), 24.1 (q), 24.1 (q), 23.7 (q), 23.7 (q), 17.7 (q), 16.4 (q);

LREIMS: *m/z* (相対量) 446 (M<sup>+</sup>, <0.5), 309 (100), 265 (29), 249 (52), 231 (28), 221 (49), 149 (52), 93 (34), 69 (55), 41 (53).

[0108]

c) (E)-3, 3-dimethyl 5-(2', 2', and 3'-trimethyl 3'-cyclopentene 1'-yl)-4-pentene-2-yl 2-(2' and 4'-diisopropylbenzoyl) benzoate (4)  
2-(2' and 4'-diisopropylbenzoyl) benzoic acid (0.3114 g, 1.0 millimol) was dissolved into anhydrous pyridine (2 ml) in the three flame dry round bottom flask. In this solution, Polysantol<sup>(R)</sup> (0.2113 g, 0.95 millimol), 4-dimethylaminopyridine (DMAP) (0.168 g, 0.34 millimol) on polystyrene resin and a 1,3-diisopropylcarbodiimide (DIC, 120microl, 1.4 millimol) were added. The reaction mixture was stirred under an anhydrous nitrogen atmosphere at the room temperature for 68 hours. The reaction mixture was filtered and it distributed between 0.5M hydrochloric acid aqueous solution and ethyl acetate. Subsequently 0.5M chloride washed the organic phase once in sodium carbonate solution 10% twice. Saturated sodium bicarbonate solution washed the ethyl acetate solution, and, finally it was washed with water. The organic phase was dried on anhydrous sodium sulfate, and it filtered, and condensed in the vacuum. phase silica gel chromatography (2% ethyl acetate / cyclohexane) usually refines the produced ester, and 1:1 mixtures of two kinds of stereoisomeric forms obtain as an oily matter -- having had (isolation yield =0.14g, % yield = 27%) -- : with the analytical data of the following [this] [0109]

[External Character 4]

IR: (ストレート) 2960, 1720, 1675 cm<sup>-1</sup>,

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 7.83 (m, 1H), 7.52 (m, 2H), 7.39 (m, 1H), 7.30 (d, 1H, J = 1 Hz), 7.12 (dd, 1H, J = 2, 8 Hz), 6.94 (dd, 1H, J = 2, 8 Hz), 5.39 (2H, m), 5.21 (1H, m), 4.82 (1H, m), 3.83 (1H, m), 2.90 (1H, m), 2.26 (1H, m), 2.17 (1H, m), 2.03 (1H, m), 1.59 (3H, br d, J = 1 Hz), 1.30 (6H, d, J = 7 Hz), 1.24 (6H, d, J = 7 Hz), 0.99, 0.99 (3H, d, J = 6 Hz), 0.97, 0.95 (6H, br s), 0.90, 0.87 (3H, s), 0.69, 0.69 (3H, s);

<sup>13</sup>C NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 198.5 (s), 166.5 (s), 152.8 (s), 150.8 (s), 148.1 (s), 143.0 (s), 136.7 (s), 136.6 (s), 134.3 (s), 131.9 (s), 131.5 (d), 131.0 (d), 129.8 (d), 129.5 (d), 129.5 (d), 129.3 (d), 128.8 (d), 124.8 (d), 122.6 (d), 121.5 (d), 78.3 (d), 78.2 (d), 54.3 (d), 48.1 (s), 48.1 (s), 39.9 (s), 35.5 (t), 34.4 (d), 29.1 (d), 25.4 (q), 24.2 (q), 24.2 (q), 23.7 (q), 23.7 (q), 23.4 (q), 23.2 (q), 20.5 (q), 14.8 (q), 14.7 (q), 12.7 (q);

Nanospray MS: m/z (相対量) 537.4 ([M + Na]<sup>+</sup>, 100), 515.2 ([M + H]<sup>+</sup>, 2).

#### [0110]

example 2 Manufacture of alpha-ketoester The bis(3,7-dimethyl- 6-octenyl)oxalate used for composition of some aforementioned alpha-ketoester was manufactured as follows.

#### [0111]

The oxalyl chloride (10 ml, 116 millimol) was dropped to the mixing solution of 36.37 g (233 millimol) of citronellol in 300 ml of pyridine over 30 minutes at 0 \*\*. Formation of white precipitate was observed. A solution is kept warmed at a room temperature overnight, and it quenched with water, and extracted in diethylether (2x), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%) (2x), NaHCO<sub>3</sub> (10%), and the saturation NaCl. The organic layer was dried on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and it condensed by decompression, and filtered by the short plug (SiO<sub>2</sub>, heptane/diethylether). 18.55 g (43%) of colorless oily matters were obtained by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/diethylether).

#### [0112]

[External Character 5]

IR (ストレート): 2965s, 2925s, 2873m, 2856m, 1770s, 1745s, 1457m, 1380m, 1347w,  
1312m, 1250w, 1170s, 1122w, 1044w, 941m, 886w, 831w, 792w, 756w, 742w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.13-5.04 (*m*, 1 H); 4.40-4.23 (*m*, 2 H); 2.08-1.87 (*m*, 2 H); 1.85-1.71 (*m*, 1 H); 1.70-1.50 (*m*, 2 H); 1.68 (*s*, 3 H); 1.60 (*s*, 3 H); 1.43-1.29 (*m*, 1 H); 1.29-1.13 (*m*, 1 H); 0.94 (*d*, *J* = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 158.04 (*s*); 131.45 (*s*); 124.42 (*d*); 65.59 (*t*); 36.91 (*t*); 35.08 (*t*); 29.42 (*d*); 25.70 (*q*); 25.36 (*t*); 19.36 (*q*); 17.65 (*q*).

MS (EI): 336 (M<sup>+</sup>, 0.1); 228 (0.1); 183 (0.1); 165 (0.1); 138 (18); 123 (30); 109 (16); 95 (38); 81 (51); 69 (100); 55 (30); 41 (46); 29 (5).

#### [0113]

a) 3, 7-dimethyl- 6-octenyl-2-oxo propanoate (5)

The 2-oxo propionic acid 5.56g (63 millimol) in 150 ml of toluene and the mixing solution of 19.68 g (126 millimol) of citronellol were heated under flowing back for 35 hours, while water carried out azeotropy removal. The reaction mixture was extracted and dried in diethylether (2x), 10%NaHCO<sub>3</sub>, and the saturation NaCl after cooling to a room temperature (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and it condensed in the vacuum. 2.81 g (20%) of colorless oily matters were obtained by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, pentane/ether 9:1).

#### [0114]

[External Character 6]

UV/Vis (ヘキサン): 388 (sh, 3); 378 (sh, 5); 369 (sh, 8); 360 (sh, 10); 345 (14);  
334 (14); 319 (sh, 12); 284 (sh, 9).

IR (ストレート): 2961m, 2915m, 2873m, 2856m, 1728s, 1454m, 1378m, 1357m, 1297m,  
1266m, 1203w, 1134s, 1051m, 1024w, 982m, 937m, 830m, 771w, 720m, 663w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.15-5.03 (m, 1 H); 4.37-4.18 (m, 2 H); 2.47 (s, 3 H);  
2.10-1.88 (m, 2 H); 1.87-1.71 (m, 1 H); 1.71-1.47 (m, 2 H); 1.68 (s, 3 H); 1.60  
(s, 3 H); 1.46-1.28 (m, 1 H); 1.28-1.12 (m, 1 H); 0.94 (d, J = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 191.96 (s); 160.92 (s); 131.52 (s); 124.37 (d); 65.06  
(t); 36.89 (t); 35.14 (t); 29.39 (d); 26.73 (q); 25.71 (q); 25.33 (t); 19.36 (q);  
17.66 (q).

MS (EI): 226 (M<sup>+</sup>, 3); 209 (1); 208 (5); 198 (1), 184 (81); 183 (9); 165 (2); 156 (1);  
155 (14); 139 (1); 138 (15); 137 (20); 136 (1); 124 (3); 123 (29); 121 (3); 111  
(1); 110 (5); 109 (20); 99 (1); 97 (2); 96 (8); 95 (45); 94 (2); 93 (1); 91 (1); 90  
(1); 84 (1); 83 (15); 82 (28); 81 (51); 80 (2); 79 (2); 77 (1); 71 (1); 70 (10); 69  
(100); 68 (14); 67 (23); 66 (1); 65 (2); 57 (5); 56 (8); 55 (34); 54 (2); 53 (7); 44  
(1); 43 (41); 42 (5); 41 (40); 40 (2); 39 (6); 29 (4); 27 (3).

#### [0115]

b) 3, 7-dimethyl- 6-octenyl-2-OXOBUTANOETO (6)

As composition was described above by a, it was carried out using 6.43 g (63 millimol) of 2-oxobutyric acid, 19.68g (126 millimol) of citronellol, and 150 ml of toluene (24 hours). 7.80 g (52%) of colorless oily matters were obtained by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, pentane/ether 9:1).

#### [0116]

[External Character 7]

UV/Vis (ヘキサン): 397 (sh, 1); 383 (sh, 3); 373 (sh, 6); 356 (sh, 12); 341 (16);  
330 (16); 318 (sh, 14); 268 (sh, 12).

IR (ストレート): 2961m, 2914m, 2879m, 2857m, 1725s, 1456m, 1404w, 1379m,  
1351w, 1273m, 1242m, 1173w, 1144m, 1097s, 1041m, 982m, 946w,  
881w, 830m, 760w, 737w, 700m, 678m.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.14-5.02 (m, 1 H); 4.40-4.20 (m, 2 H); 2.86 (q, J = 7.3, 2 H); 2.09-1.88 (m, 2 H); 1.87-1.68 (m, 1 H); 1.68 (s, 3 H); 1.68-1.45 (m, 2 H); 1.60 (s, 3 H); 1.45-1.29 (m, 1 H); 1.29-1.15 (m, 1 H); 1.13 (t, J = 7.1, 3 H); 0.94 (d, J = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 195.09 (s); 161.32 (s); 131.51 (s); 124.40 (d); 64.87 (t); 36.90 (t); 35.17 (t); 32.89 (t); 29.40 (d); 25.71 (q); 25.34 (t); 19.37 (q); 17.66 (q); 6.97 (q).

MS (EI): 240 (M<sup>+</sup>, 1); 222 (3); 212 (2); 184 (1); 183 (8); 165 (1); 156 (1); 155 (12); 139 (3); 138 (20); 137 (15); 136 (1); 124 (3); 123 (31); 121 (3); 111 (2); 110 (4); 109 (16); 104 (2); 99 (1); 97 (3); 96 (9); 95 (43); 94 (3); 93 (2); 91 (1); 85 (1); 84 (2); 83 (17); 82 (31); 81 (51); 80 (3); 79 (2); 77 (1), 71 (1); 70 (8); 69 (100); 68 (13); 67 (19); 66 (1); 65 (2); 58 (2); 57 (63); 56 (7); 55 (30); 54 (2); 53 (6); 43 (6); 42 (4); 41 (38); 40 (1); 39 (5); 29 (17); 28 (2); 27 (5).

#### [0117]

c) 3, 7-dimethyl- 6-octenyl 3-methyl-2-oxo pentanoate (7)

As composition was described above by a, it was carried out for 72 hours using the 3-methyl-2-oxo pentanoic acid 4.85g (38 millimol) and 11.66 g (74 millimol) of citronellol in 130 ml of toluene. 10 g of rough products were obtained by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, toluene/EtOAc), fractional distillation of this was carried out and 3.65 g (36%) of colorless oily matters were obtained.

#### [0118]

[External Character 8]

B.p. 94°C/2x10<sup>1</sup> Pa.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 4), 382 (sh, 10), 374 (sh, 10), 365 (sh, 10), 350 (sh, 20), 336 (20), 268 (sh, 30), 241 (sh, 180).

IR (ストレート): 2966s, 2929s, 2877m, 1749m, 1728s, 1460m, 1380m, 1267m, 1254m, 1165m, 1115w, 1087w, 1051m, 1001w, 961w, 829w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.12-5.04 (m, 1 H); 4.36-4.24 (m, 2 H); 3.18-3.06 (m, 1 H); 2.08-1.88 (m, 2 H); 1.86-1.67 (m, 2 H); 1.68 (s, 3 H); 1.65-1.10 (m, 5 H); 1.60 (s, 3 H); 1.28 (d, J = 6.8, 3 H); 0.94 (d, J = 6.4, 3 H); 0.92 (t, J = 7.6, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 198.22 (s); 162.21 (s); 131.51 (s); 124.40 (d); 64.74 (t); 43.64 (d); 36.92 (t); 35.23 (t); 29.43 (d); 25.71 (q); 25.36 (t); 24.93 (t); 19.35 (q); 17.66 (q); 14.55 (q); 11.35 (q).

MS (EI): 268 (M<sup>+</sup>, 1); 250 (1); 240 (1); 207 (1); 183 (2); 155 (2); 138 (10); 123 (14); 109 (7); 95 (18); 85 (32); 81 (26); 69 (51); 57 (100); 41 (53); 29 (18).

#### [0119]

d) 3, 7-dimethyl- 6-octenyl 2-oxo pentanoate (8)

As composition was described above by a, it was carried out using the 2-oxo pentanoic acid 4.33g (37 millimol) and 11.65 g (75 millimol) of citronellol. 3.79 g of rough products were obtained by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, toluene/EtOAc and SiO<sub>2</sub>, heptane/diethylether), this was distilled and 2.52 g (27%) of colorless (Kugelrohr) oily matters were obtained.

#### [0120]

[External Character 9]

UV/Vis (ヘキサン): 398 (sh, 1), 376 (sh, 10), 357 (sh, 10), 342 (sh, 20), 331 (20),  
281 (sh, 20), 268 (sh, 30), 241 (sh, 280).

IR (ストレート): 2965s, 2931s, 2877m, 1750m, 1728s, 1457m, 1380m, 1287w,  
1261m, 1178w, 1146w, 1118m, 1055m, 1037w, 943w, 832w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.13-5.03 (m, 1 H); 4.36-4.21 (m, 2 H); 2.80 (t, J =  
7.1, 2 H); 2.10-1.89 (m, 2 H); 1.83-1.70 (m, 1 H); 1.68 (s, 3 H); 1.67 (q, J = 7.3,  
2 H); 1.63-1.47 (m, 2 H); 1.60 (s, 3 H); 1.45-1.29 (m, 1 H); 1.28-1.12 (m, 1 H);  
0.96 (t, J = 6.9, 3 H); 0.94 (d, J = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 194.63 (s); 161.44 (s); 131.52 (s); 124.40 (d); 64.88  
(t); 41.21 (t); 36.91 (t); 35.19 (t); 29.43 (d); 25.71 (q); 25.35 (t); 19.37 (q);  
17.67 (q); 16.54 (t); 13.52 (q).

MS (EI): 254 (M<sup>+</sup>, 1); 236 (2); 226 (1); 193 (1); 183 (6); 165 (1); 155 (7); 138 (15);  
137 (10); 123 (26); 118 (3); 109 (17); 95 (41); 83 (15); 82 (32); 81 (54); 71  
(87); 69 (100); 67 (23); 55 (34); 43 (66); 41 (72); 27 (14).

### [0121]

e) 3, 7-dimethyl- 6-octenyl Oxo (phenyl) acetate (9)

The Grignard reagent manufactured from 3.14g (20 millimol) of 1-bromobenzenes and the magnesium 0.55g (22 millimol) in THF, -It dropped to the mixing solution of 8.0 g (22 millimol) of bis(3, 7-dimethyl- 6-octenyl)oxalates in THF50ml at 78 \*\*. A mixture is gradually heated at -10 \*\*, and it quenches with 25-30 ml of saturated solutions of NH<sub>4</sub>Cl, and kept stirred for 30 minutes. Diethylether and water (3x) extracted the reaction mixture, and the organic phase was dried on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The pure output 3.5g (61%) was acquired as a bright yellow oily matter by MPLC using a Lobar column (SiO<sub>2</sub>Merck, heptane/diethylether).

### [0122]

[External Character 10]

UV/Vis (ヘキサン): 370 (sh, 30), 352 (40), 340 (sh, 40), 294 (sh, 1020), 252 (10350), 248 (10360).

IR (ストレート): 3065w, 2962s, 2926s, 2872m, 2855m, 1738s, 1693s, 1597m, 1581m, 1451m, 1379m, 1322m, 1313m, 1300m, 1246w, 1198s, 1175s, 1122w, 1042w, 1030w, 1003m, 998m, 941w, 831w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.04-7.97 (*m*, 2 H); 7.69-7.62 (*m*, 1 H); 7.55-7.45 (*m*, 2 H); 5.12-5.03 (*m*, 1 H); 4.50-4.36 (*m*, 2 H); 2.15-1.90 (*m*, 2 H); 1.90-1.75 (*m*, 1 H); 1.75-1.50 (*m*, 2 H); 1.66 (*s*, 3 H); 1.59 (*s*, 3 H); 1.45-1.32 (*m*, 1 H); 1.32-1.15 (*m*, 1 H); 0.96 (*d*, *J* = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 186.50 (*s*); 164.02 (*s*); 134.87 (*d*); 132.56 (*s*); 131.51 (*s*); 130.02 (*d*); 128.90 (*d*); 124.40 (*d*); 64.85 (*t*); 36.93 (*t*); 35.30 (*t*); 29.44 (*d*); 25.69 (*q*); 25.38 (*t*); 19.38 (*q*); 17.66 (*q*).

MS (EI): 288 (M<sup>+</sup>, 1); 270 (4); 260 (1); 227 (1); 215 (1); 187 (1); 183 (1); 174 (1); 165 (1); 155 (4); 152 (3); 138 (9); 137 (10); 134 (2); 123 (11); 109 (8); 106 (10); 105 (100); 96 (3); 95 (20); 83 (3); 82 (12); 81 (24); 80 (2); 78 (3); 77 (36); 70 (3); 69 (26); 68 (5); 67 (10); 57 (3); 56 (3); 55 (11); 53 (3); 51 (10); 43 (4); 42 (3); 41 (28); 39 (5); 29 (4); 27 (4).

### [0123]

f) 3, 7-dimethyl- 6-octenyl (4-acetylphenyl) oxo acetate (10)

At the 1st process, 2-(4-bromomethyl)-2-methyl-1,3-dioxolane was manufactured as follows. The crystal of 10.0 g (50 millimol) of 4-bromoacetophenones, 7.0g (112 millimol) of ethylene glycol, and p-toluenesulfonic acid some was dissolved into 100 ml of toluene, and while water carried out azeotropic distillation removal, it heated under flowing back overnight. The reaction mixture was condensed in the vacuum after cooling to a room temperature. By column chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/diethylether), 11.4 g (93%) of colorless oily matters crystallized easily were obtained.

### [0124]

[External Character 11]

UV/Vis (ヘキサン): 287 (sh, 400), 274 (sh, 1300), 270 (sh, 1800), 259 (sh, 6700),  
252 (7800), 227 (sh, 61800), 220 (75600), 217 (sh, 75000).

IR (ストレート): 3084w, 3060w, 2990m, 2957s, 2928s, 2890s, 2856m, 2670w,  
1911w, 1691m, 1657w, 1591m, 1575w, 1482m, 1470w, 1443m, 1393m, 1373m,  
1249m, 1222w, 1196s, 1144m, 1118m, 1092m, 1079m, 1040s, 1010s,  
947m, 873s, 826s.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.49-7.42 (m, 2 H); 7.39-7.32 (m, 2 H); 4.08-3.96 (m,  
2 H); 3.80-3.69 (m, 2 H); 1.62 (s, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 142.49 (s); 131.30 (d); 127.17 (d); 121.86 (s);  
108.43 (s); 64.47 (t); 27.52 (q).

MS (EI): 244, 242 (M<sup>+</sup>, 1, 1); 230 (14); 229 (97); 227 (100); 213 (5); 211 (5); 186  
(4); 185, 183 (51, 53); 171 (2); 169 (2); 157, 155 (14, 14); 148 (4); 133 (5); 105  
(2); 104 (8); 103 (9); 102 (8); 101 (2); 89 (3); 87 (26); 78 (2); 77 (12); 76 (16);  
75 (14); 74 (7); 73 (2); 63 (4); 62 (2); 51 (7); 50 (13); 43 (41); 39 (3); 29 (7).

#### [0125]

Subsequently, the compound obtained in this way was used as a start output for composition of 3, 7-dimethyl- 6-octenyl[4-(2-methyl-1, 3-dioxolane 2-yl) phenyl] oxo acetate. As composition was described above by e, it was carried out using 4.66 g (20 millimol) of dioxolane, the magnesium 0.54g (22 millimol), and 8.0 g (22 millimol) of bis(3, 7-dimethyl- 6-octenyl)oxalates which were manufactured above. By column chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/diethylether), the output 4.35g (58%) was acquired as a slightly yellow oily matter.

#### [0126]

[External Character 12]

UV/Vis (ヘキサン): 370 (sh, 40), 353 (60), 340 (sh, 60), 296 (sh, 1300), 258 (13890).

IR (ストレート): 2963s, 2926s, 1736s, 1690s, 1607s, 1573m, 1505w, 1455m, 1407m, 1374m, 1347w, 1314m, 1294w, 1250m, 1199s, 1175s, 1146w, 1122w, 1100w, 1078m, 1039m, 1018w, 989m, 948w, 890w, 876m, 861m, 833w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.98 (d, *J* = 8.3, 2 H); 7.62 (d, *J* = 8.7, 2 H); 5.12-5.04 (m, 1 H); 4.50-4.36 (m, 2 H); 4.13-4.00 (m, 2 H); 3.82-3.70 (m, 2 H); 2.10-1.90 (m, 2 H); 1.90-1.75 (m, 1 H); 1.72-1.54 (m, 2 H); 1.67 (s, 3 H); 1.65 (s, 3 H); 1.60 (s, 3 H); 1.45-1.32 (m, 1 H); 1.30-1.16 (m, 1 H); 0.96 (d, *J* = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 186.04 (s); 163.97 (s); 150.64 (s); 132.12 (s); 131.53 (s); 130.15 (d); 125.97 (d); 124.39 (d); 108.39 (s); 64.89 (t); 64.65 (2x) (t); 36.93 (t); 35.30 (t); 29.44 (d); 27.38 (q); 25.70 (q); 25.37 (t); 19.38 (q); 17.66 (q).

MS (EI): 374 (M<sup>+</sup>, 7); 359 (8); 356 (3); 289 (1); 220 (2); 205 (1); 192 (32); 191 (100); 176 (2); 160 (2); 155 (2); 148 (24); 138 (16); 133 (6); 123 (14); 119 (76); 109 (9); 104 (15); 95 (22); 91 (8); 87 (18); 81 (30); 69 (26); 55 (10); 43 (12); 41 (21); 29 (3).

### [0127]

3, 7-dimethyl- 6-octenyl (4-acetylphenyl) oxo acetate (10)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>5ml (50%) was added to the solution of the output 4.2g (13 millimol) acquired at said process in THF30ml. The reaction mixture was heated at 40 \*\* for 5 hours, and, subsequently the saturated solution of diethylether (2x), NaHCO<sub>3</sub> (2x), and NaCl (2x) extracted. It was made to dry on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the organic layer was condensed. By column chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/diethylether), 2.0 g (47%) of yellow oily matters were obtained.

### [0128]

[External Character 13]

UV/Vis (ヘキサン): 384 (sh, 60), 367 (sh, 100), 343 (sh, 150), 310 (sh, 1230), 301 (sh, 1660), 266 (17910), 260 (18440).

IR (ストレート): 3051w, 2964s, 2926s, 2872m, 2856m, 1736s, 1693s, 1607w, 1570m, 1500m, 1457m, 1434m, 1407m, 1379m, 1359m, 1318m, 1307m, 1260s, 1199s, 1176s, 1117w, 1075m, 992s, 959m, 861m, 832m.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.17-8.02 (m, 4 H); 5.12-5.04 (m, 1 H); 4.53-4.37 (m, 2 H); 2.66 (s, 3 H); 2.14-1.90 (m, 2 H); 1.90-1.75 (m, 1 H); 1.73-1.53 (m, 2 H); 1.67 (s, 3 H); 1.60 (s, 3 H); 1.46-1.32 (m, 1 H); 1.32-1.12 (m, 1 H); 0.96 (d, J = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.19 (s); 185.55 (s); 163.25 (s); 141.33 (s); 135.67 (s); 131.57 (s); 130.28 (d); 128.56 (d); 124.34 (d); 65.19 (t); 36.91 (t); 35.26 (t); 29.43 (d); 26.94 (q); 25.70 (q); 25.35 (t); 19.37 (q); 17.67 (q).

MS (EI): 330 (M<sup>+</sup>, 4); 312 (1); 302 (1); 281 (1); 269 (1); 194 (4); 193 (2); 183 (1); 176 (2); 165 (1); 151 (1); 155 (2); 149 (5); 148 (43); 147 (100); 138 (4); 137 (11); 133 (1); 132 (2); 123 (10); 120 (4); 119 (11); 110 (2); 109 (10); 105 (2); 104 (12); 96 (4); 95 (21); 91 (15); 83 (5); 82 (13); 81 (29); 77 (6); 76 (8); 69 (38); 68 (5); 67 (11); 65 (3); 57 (3); 56 (3); 55 (12); 53 (3); 50 (3); 43 (15); 41 (30); 39 (5); 29 (4); 27 (3).

#### [0129]

g) 3, 7-dimethyl- 6-octenyl 3-methyl-2-oxo pentadecanoate (11)

As the compound was described above by e, it manufactured using 5.0 g (18 millimol) of 2-bromotetradecane, the magnesium 0.58g (24 millimol), and 7.32 g (20 ml) of bis(3, 7-dimethyl- 6-octenyl)oxalates. By column chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/diethylether), 2.52 g (34%) of colorless oily matters were obtained.

#### [0130]

[External Character 14]

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 4), 383 (sh, 10), 373 (sh, 10), 365 (sh, 20), 349 (sh, 20),  
336 (20), 284 (sh, 10), 269 (sh, 20), 241 (sh, 140).

IR (ストレート): 3440w, 2958s, 2924s, 2854s, 2730w, 1749s, 1725s, 1460m, 1378m.  
1350w, 1266m, 1173w, 1146w, 1112w, 1053m, 1032m, 943w, 887w, 830w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.13-5.04 (*m*, 1 H); 4.36-4.23 (*m*, 2 H); 3.23-3.10 (*m*,  
1 H); 2.10-1.87 (*m*, 2 H); 1.87-1.64 (*m*, 1 H); 1.68 (*s*, 3 H); 1.64-1.47 (*m*, 2 H);  
1.60 (*s*, 3 H); 1.46-1.16 (*m*, 24 H); 1.13 (*d*, *J* = 6.7, 3 H); 0.94 (*d*, *J* = 6.3, 3 H);  
0.88 (*t*, *J* = 6.9, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 198.33 (*s*); 162.20 (*s*); 131.50 (*s*); 124.40 (*d*);  
64.75 (*t*); 42.21 (*d*); 36.93 (*t*); 35.23 (*t*); 31.92 (*t*); 29.68 (*t*); 29.66 (2x) (*t*);  
29.59 (2x) (*t*); 29.45 (2x) (*t*); 29.37 (*t*); 27.01 (*t*); 25.71 (*q*); 25.37 (*t*); 22.70 (*t*);  
19.35 (*q*); 17.66 (*q*); 15.01 (*q*); 14.12 (*q*).

MS (EI): 408 (M<sup>+</sup>, 1); 390 (1); 380 (1); 347 (1); 294 (1); 272 (1); 255 (4); 205 (1);  
197 (3); 184 (2); 183 (12); 165 (1); 155 (8); 141 (4); 139 (9); 138 (76); 137  
(21); 127 (7); 123 (46); 113 (9); 109 (19); 99 (15); 96 (15); 95 (57); 94 (8); 85  
(47); 83 (25); 82 (52); 81 (89); 80 (14); 71 (65); 70 (10); 69 (100); 68 (10); 67  
(18); 57 (94); 56 (17); 55 (51); 43 (61); 41 (69); 39 (7); 29 (15); 27 (6).

### [0131]

h) 3, 7-dimethyl- 6-octenyl 2-oxo hexa decanoate (12)

As the compound was described above by e, it manufactured using 5.54 g (20 millimol) of 1-bromotetradecane, the magnesium 0.54g (22.5 millimol), and 8.0 g (22 millimol) of bis(3, 7-dimethyl- 6-octenyl)oxalates. By column chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/diethylether), 3.21 g (39%) of colorless oily matters were obtained.

### [0132]

[External Character 15]

UV/Vis (ヘキサン): 376 (sh, 10), 359 (sh, 20), 343 (sh, 20), 279 (260), 272 (sh, 250), 242 (530).

IR (ストレート): 2958m, 2924s, 2854s, 1728s, 1465m, 1458m, 1400w, 1378m, 1271m, 1128w, 1088w, 1062m, 945w, 831w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.12-5.03 (m, 1 H); 4.35-4.21 (m, 2 H); 2.81 (t, J = 7.3, 2 H); 2.09-1.88 (m, 2 H); 1.87-1.69 (m, 1 H); 1.68 (s, 3 H); 1.69-1.47 (m, 2 H); 1.60 (s, 3 H); 1.45-1.14 (m, 26 H); 0.94 (d, J = 6.3, 3 H); 0.88 (t, J = 6.9, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 194.77 (s); 161.48 (s); 131.49 (s); 124.41 (d); 64.86 (t); 39.38 (t); 36.93 (t); 35.20 (t); 31.96 (t); 29.68 (3x) (t); 29.61 (t); 29.45 (2x) (t); 29.39 (t); 29.33 (t); 29.01 (t); 25.71 (q); 25.37 (t); 23.05 (t); 22.71 (t); 19.38 (q); 17.66 (q); 14.12 (q).

MS (EI): 390 (1), 225 (11), 183 (14), 165 (1), 155 (8), 139 (7), 138 (55), 137 (28), 124 (6), 123 (52), 121 (5), 111 (4), 110 (7), 109 (27), 97 (9), 96 (16), 95 (70), 94 (8), 85 (16), 83 (28), 82 (50), 81 (97), 80 (10), 71 (26), 70 (11), 69 (100), 68 (11), 67 (21), 57 (54), 56 (12), 55 (47), 43 (48), 42 (10), 41 (55), 39 (7), 29 (12).

### [0133]

i) 3, 7-dimethyl- 6-octenyl (cyclohexyl) oxo acetate (13)

As the compound was described above by e, it manufactured using 1-bromocyclohexane 3.24g (20 millimol), the magnesium 0.55g (22 millimol), and 8.0 g (22 millimol) of bis(3,7-dimethyl- 6-octenyl)oxalates which were newly distilled. The pure output 1.69g (29%) was acquired as a colorless oily matter by MPLC using a Lobar column (SiO<sub>2</sub>Merck, heptane/diethylether).

### [0134]

[External Character 16]

UV/Vis (ヘキサン): 394(sh, 4), 375 (sh, 11), 366 (sh, 14), 350 (sh, 18), 338 (19).

IR (ストレート): 2932s, 2856m, 1747m, 1727s, 1451m, 1379m, 1311w, 1276m, 1230m, 1183w, 1173w, 1140m, 1118w, 1082m, 1067m, 1050w, 1029w, 997m, 942w, 895w, 837w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.12-5.04 (m, 1 H); 4.36-4.22 (m, 2 H); 3.07-2.95 (m, 1H); 2.09-1.85 (m, 4 H); 1.85-1.64 (m, 3 H); 1.68 (s, 3 H); 1.64-1.47 (m, 2 H); 1.60 (s, 3 H); 1.43-1.13 (m, 8 H); 0.93 (d, J = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.65 (s); 162.17 (s); 131.51 (s); 124.39 (d); 64.71 (t); 46.34 (d); 36.91 (t); 35.21 (t); 29.44(d); 27.46 (t); 25.72 (t); 25.36 (t); 25.30 (t); 19.35 (q); 17.66 (q).

MS (EI): 294 (M<sup>+</sup>, 1); 276 (1); 266 (1); 233 (1); 193 (1); 183 (4); 165 (1); 155 (2); 139 (2); 138 (13); 137 (4); 123 (14); 112 (2); 111 (16); 110 (3); 109 (6); 96 (4); 95 (16); 94 (2); 84 (7); 83 (100); 82 (15); 81 (22); 80 (3); 70 (2); 69 (29); 68 (4); 67 (11); 56 (4); 55 (42); 54 (3); 53 (5); 43 (4); 42 (4); 41 (38); 39 (8); 29 (6); 27 (4).

### [0135]

k) (E)-3, 7-dimethyl- 2, 6-octa dienyl (cyclohexyl) oxo acetate (14)

At the 1st process, ethyl (cyclohexyl) oxo acetate was manufactured as follows.

1-bromocyclohexane 24.45g in THF70ml. The Grignard reagent manufactured from (0.18 mol) and the magnesium 4.32g (0.15 mol) was dropped to the mixing solution of 14.6 g (0.10 mol) of diethyl oxalate in THF150ml at -70 \*\* (for 40 minutes). Formation of precipitate was observed and 100 more ml of THF(s) were added. The mixture was gradually warmed at -10 \*\*, and it flowed into Hikami, was saturated with NaCl, and extracted with diethylether (2x), and the saturated solution (2x) and water of NH<sub>4</sub> Cl washed (pH\*\*7).

It was made to dry on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the organic phase was condensed. 9.86 g (54%) of colorless oily matters were obtained by fractional distillation.

### [0136]

[External Character 17]

B.p. 54°C/0.1-1.5 mbar.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 5); 375 (sh, 10); 366 (sh, 15); 350 (sh, 20); 337 (20); 285 (sh, 7).

IR (ストレート): 2982w, 2930m, 2854m, 1722s, 1449m, 1366w, 1272m, 1229m, 1184w, 1140m, 1112w, 1081m, 1066s, 1014m, 991m, 923w, 894w, 855w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.32 (*q*, *J* = 7.1, 2 H); 3.1-2.97 (*m*, 1 H); 1.97-1.85 (*m*, 2 H); 1.85-1.74 (*m*, 2 H); 1.74-1.64 (*m*, 1 H); 1.45-1.13 (*m*, 5 H); 1.37 (*t*, *J* = 7.1, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.65 (*s*); 162.03 (*s*); 62.19 (*t*); 46.29 (*d*); 27.51 (*t*); 25.73 (*t*); 25.32 (*t*); 14.06 (*q*).

MS (EI): 184 (M<sup>+</sup>, 2); 112 (3); 111 (33); 110 (3); 84 (6); 83 (100); 81 (3); 79 (2); 77 (1); 68 (1); 67 (5); 65 (1); 56 (3); 55 (54); 54 (5); 53 (5); 51 (1); 43 (2); 42 (3); 41 (23); 40 (2); 39 (12); 30 (1); 29 (20); 28 (3); 27 (13); 26 (1).

### [0137]

(E)-3, 7-dimethyl- 2, 6-octa dienyl (cyclohexyl) oxo acetate (14)

The solution of the output 25.20g (137 millimol) acquired with the above in 150 ml of cyclohexane, 25.56g (166 millimol) of geraniol, and NaOCH<sub>3</sub>1ml (inside of methanol 30%) was heated under flowing back overnight. putting a reaction mixture in ether after cooling to a room temperature -- the saturated solution of NaCl (pH\*\*7) -- it was made to dry (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and filtered and condensed. By column chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/ether 9:1) and fractional distillation, 23.36 g (58%) of colorless oily matters were obtained.

### [0138]

[External Character 18]

B.p. 130°C/0.1 mbar.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 5); 384 (sh, 8); 375 (sh, 14); 366 (sh, 17); 358 (sh, 20); 350 (sh, 22); 336 (24).

IR (ストレート): 2926m, 2853m, 1743m, 1721s, 1670w, 1449m, 1376m, 1341w, 1331w, 1309w, 1273m, 1267m, 1227m, 1183w, 1139m, 1111w, 1080m, 1063s, 1027w, 993s, 915m, 895w, 830w, 805w, 787w, 739w, 729w, 718w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.45-5.35 (m, 1 H); 5.12-5.03 (m, 1 H); 4.76 (d, J = 7.1, 2 H); 3.09-2.95 (m, 1 H); 2.17-1.98 (m, 4 H); 1.98-1.85 (m, 2 H); 1.84-1.75 (m, 2 H); 1.74 (s, 3 H); 1.73-1.62 (m, 1 H); 1.68 (s, 3 H); 1.60 (s, 3 H); 1.43-1.14 (m, 5 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.70 (s); 162.08 (s); 143.97 (s); 131.97 (s); 123.59 (d); 117.16 (d); 62.90 (t); 46.38 (d); 39.55 (t); 27.49 (t); 26.23 (t); 25.73 (t); 25.67 (q); 25.31 (t); 17.69 (q); 16.58 (q).

MS (EI): 292 (M<sup>+</sup>, 1); 205 (1); 179 (1); 138 (3); 137 (24); 136 (4); 135 (3); 123 (1); 122 (1); 121 (2); 112 (1); 111 (9); 107 (2); 105 (1); 96 (1); 95 (9); 94 (1); 93 (9); 92 (2); 91 (3); 84 (4); 83 (54); 82 (4); 81 (55); 80 (2); 79 (4); 77 (3); 70 (6); 69 (100); 68 (12); 67 (12); 65 (1); 56 (1); 55 (24); 54(2); 53 (6); 43 (2); 42 (2); 41 (25); 40 (1); 39 (5); 29 (2); 27 (2).

#### [0139]

##### I) Decyl (cyclohexyl) oxo acetate (15)

As composition was described above by k, it was performed using 6.21 g (33.4 millimol) of ethyl (cyclohexyl) oxo acetate, 5.75 g (36.4 millimol) of decanol, NaOCH<sub>3</sub>O.5ml (inside of methanol 30%), and 50 ml of cyclohexane. 3.85 g (39%) of colorless oily matters were obtained by fractional distillation.

#### [0140]

##### [External Character 19]

B.p. 118-126°C/0.2 mbar.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 4); 382 (sh, 8); 376 (sh, 11); 367 (sh, 14); 358 (sh, 17); 350 (sh, 19); 336 (19); 314 (sh, 17); 302 (sh, 15).

IR (ストレート): 2924s, 2852m, 1745m, 1723s, 1466m, 1450m, 1377w, 1330w, 1310w, 1290w, 1274m, 1229m, 1183w, 1139m, 1117w, 1082m, 1065m, 1028w, 995m, 929w, 895w, 867w, 802w, 785w, 720m, 662w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.24 (*t*, *J* = 6.7, 2 H); 3.07-2.96 (*m*, 1 H); 1.98-1.85 (*m*, 2 H); 1.85-1.60 (*m*, 5 H); 1.44-1.14 (*m*, 19 H); 0.88 (*t*, *J* = 6.9, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.70 (*s*); 162.22 (*s*); 66.27 (*t*); 46.37 (*d*); 31.90 (*t*); 29.51 (*t*); 29.49 (*t*); 29.30 (*t*); 29.17 (*t*); 28.42 (*t*); 27.48 (*t*); 25.80 (*t*); 25.74 (*t*); 25.32 (*t*); 22.69 (*t*); 14.11 (*q*).

MS (EI): 296 (M<sup>+</sup>, 2); 185 (1); 158 (1); 156 (1); 112 (7); 111 (88); 110 (3); 85 (2); 84 (7); 83 (100); 81 (1); 79 (1); 71 82; 70 (1); 69 (2); 68 (1); 67 (3); 57 (5); 56 (3); 55 (23); 54 (1); 53 (1); 43 (7); 42 (2); 41 (10); 39 (2); 29 (2); 27 (1).

#### [0141]

m) 4-methoxybenzyl (cyclohexyl) oxo acetate (16)

As composition was described above, by k 6.62 g (35.9 millimol) of ethyl (cyclohexyl) oxo acetate, It carried out using 4-methoxybenzyl alcohol 6.06g (43.9 millimol), NaOCH<sub>3</sub>0.5ml (inside of methanol 30%), and 50 ml of cyclohexane. One fraction of a pure output was obtained together with another fraction with low purity by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/ether 7:3). By applying the latter to column chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/ether 8:2) again, 1.15 g (12%) of pure output whole quantity was obtained as a slightly yellow oily matter.

#### [0142]

[External Character 20]

UV/Vis (ヘキサン): 395 (sh, 5); 375 (sh, 15); 367 (sh, 18); 360 (sh, 21); 352 (sh, 24); 337 (26); 324 (sh, 25); 312 (sh, 24); 288 (sh, 230); 280 (1520); 274 (1790); 268 (sh, 1590); 265 (sh, 1520); 259 (sh, 1170).

IR (ストレー): 3001w, 2929m, 2853m, 1806w, 1721s, 1612m, 1586m, 1514s, 1461m, 1449m, 1424w, 1369w, 1303m, 1271m, 1246s, 1225s, 1174s, 1138s, 1112m, 1080m, 1063s, 1031s, 996s, 984s, 946w, 916w, 895m, 849w, 821s, 755w, 719w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.38-7.30 (m, 2 H); 6.94-6.85 (m, 2 H); 5.21 (s, 2 H); 3.81 (s, 3 H); 3.08-2.94 (m, 1 H); 1.98-1.83 (m, 2 H); 1.83-1.71 (m, 2 H); 1.71-1.56 (m, 1 H); 1.41-1.10 (m, 5 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.39 (s); 161.94 (s); 160.04 (s); 130.51 (d); 126.81 (s); 114.08 (d); 67.58 (t); 55.31 (q); 46.41 (d); 27.46 (t); 25.70 (t); 25.27 (t).

MS (EI): 276 (M<sup>+</sup>, 1); 135 (1); 123 (1); 122 (10); 121 (100); 111 (2); 107 (1); 106 (2); 94 (1); 92 (1); 91 (3); 90 (1); 89 (1); 83 (7); 78 (5); 77 (4); 65 (1); 55 (9); 53 (1); 52 (1); 51 (1); 41 (3); 39 (2).

#### [0143]

n) 3-(4-t-butylphenyl)-2-methylpropyl cyclohexyl (oxo) acetate (17)  
As composition was described above, by k 4.8 g (26.1 millimol) of ethyl (cyclohexyl) oxo acetate, 4.0g (21.5 millimol) of 3-(4-t-butylphenyl)-2-methylpropanol [it obtained by reduction using LiAlH<sub>4</sub> in the inside of the ether of (\*\*)-3-(4-t-butylphenyl)-2-methylpropanal (Lilial<sup>(R)</sup>)]. It carried out using NaOCH<sub>3</sub> 0.5ml (inside of methanol 30%), and 40 ml of cyclohexane. 3.43 g (46%) of colorless oily matters were obtained by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/ether 8:2).

#### [0144]

[External Character 21]

UV/Vis (ヘキサン): 393 (sh, 4); 384 (sh, 7); 375 (sh, 12); 366 (sh, 15); 357 (sh, 18);  
 351 (sh, 20); 336 (22); 322 (sh, 20); 271 (270); 263 (330); 257 (280); 251  
 (240); 244 (sh, 240).

IR (ストレート): 3089w, 3055w, 3021w, 2953m, 2928m, 2855m, 1723s, 1512m, 1450m,  
 1410w, 1387w, 1364w, 1310w, 1270m, 1226m, 1183w, 1139m, 1112w, 1079m,  
 1064m, 998m, 963w, 954w, 919w, 892w, 843w, 800w, 718w, 674w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.35-7.27 (*m*, 2 H); 7.12-7.05 (*m*, 2 H); 4.14 (ABX, *J* = 10.7, 5.6, 1 H); 4.07 (ABX, *J* = 10.7, 6.7, 1 H); 3.06-2.95 (*m*, 1 H); 2.70 (ABX, *J* = 13.7, 6.5, 1 H); 2.48 (ABX, *J* = 13.7, 7.7, 1 H); 2.28-2.12 (*m*, 1 H); 1.97-1.86 (*m*, 2 H); 1.86-1.74 (*m*, 2 H); 1.74-1.63 (*m*, 1 H); 1.45-1-15 (*m*, 5 H); 1.31 (*s*, 9 H); 0.98 (*d*, *J* = 6.7, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.52 (*s*); 162.24 (*s*); 149.01 (*s*); 136.34 (*s*);  
 128.75 (*d*); 125.27 (*d*); 70.11 (*t*); 46.44 (*d*); 39.08 (*t*); 34.43 (*d*); 34.38 (*s*);  
 31.39 (*q*); 27.44 (*t*); 25.71 (*t*); 25.30 (*t*); 16.77 (*q*).

MS (EI): 345 ([M+H]<sup>+</sup>, 1); 344 (M<sup>+</sup>, 6); 330 (1); 329 (6); 234 (9); 233 (52); 231  
 (4); 217 (2); 190 (1); 189 (10); 188 (27); 178 (2); 177 (13); 175 (2); 174 (7);  
 173 (31); 161 (1); 160 (1); 159 (5); 148 (6); 147 (45); 146 (1); 145 (8); 133 (3);  
 132 (23); 131 (29); 130 (1); 129 (2); 128 (2); 127 (1); 119 (4); 118 (3); 117  
 (19); 116 (3); 115 (5); 112 (3); 111 (40); 110 (1); 105 (5); 104 (2); 103 (1); 91  
 (9); 84 (7); 83 (100); 81 (1); 79 (1); 77 (1); 67 (1); 65 (1); 57 (14); 55 (20); 54  
 (1); 53 (1); 41 (9); 39 (2); 29 (2).

### [0145]

o) (1R, 3R, 4S)-3-p-menta nil (cyclohexyl) oxo acetate (18)

As composition was described above, by k 25.03 g (136 millimol) of ethyl (cyclohexyl)  
 oxo acetate in 150 ml of cyclohexane. It carried out using 25.70g (165 millimol) of  
 (-)-menthol, and NaOCH<sub>3</sub>1ml (inside of methanol 30%). 23.14 g (58%) of colorless oily  
 matters were obtained by fractional distillation.

### [0146]

[External Character 22]

B.p. 122°C/0.33 mbar.

UV/Vis (ヘキサン): 394(sh, 5); 383 (sh, 8); 375 (sh, 12); 366 (sh, 16); 360 (sh, 18); 351 (sh, 20); 337 (22).

IR (ストレート): 2949m, 2928m, 2854m, 1717s, 1450m, 1387w, 1370m, 1332w, 1311w, 1274m, 1230m, 1181w, 1139m, 1111w, 1081m, 1064m, 1037w, 1027w, 1006w, 995s, 980m, 951m, 912m, 894m, 869w, 844m, 802w, 787w, 717m.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.83 (*td*, *J* = 10.9, 4.36, 1 H); 3.05-2.94 (*m*, 1 H); 2.08-1.99 (*m*, 1 H); 1.96-1.62 (*m*, 8 H); 1.59-1.45 (*m*, 2 H); 1.44-0.99 (*m*, 7 H); 0.93 (*d*, *J* = 6.7, 3 H); 0.90 (*d*, *J* = 7.1, 3 H); 0.77 (*d*, *J* = 7.1, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 198.09 (*s*); 162.16 (*s*); 76.71 (*d*); 46.79 (*d*); 46.32 (*d*); 40.49 (*t*); 34.10 (*t*); 31.50 (*d*); 27.37 (*t*); 26.25 (*d*); 25.76 (*t*); 25.32 (*t*); 25.26 (*t*); 23.38 (*t*); 21.95 (*q*); 20.67 (*q*); 16.17 (*q*).

MS (EI): 294 (M<sup>+</sup>, 1); 250 (1); 167 (1); 154 (4); 140 (4); 139 (33); 138 (8); 137 (1); 123 (2); 112 (1); 111 (9); 110 (1); 109 (1); 98 (1); 97 (16); 96 (1); 95 (5); 84 (7); 83 (100); 82 (2); 81 (12); 80 (1); 79 (2); 71 (3); 70 (1); 69 (19); 68 (1); 67 (5); 57 (13); 56 (2); 55 (33); 54 (2); 53 (2); 43 (5); 42 (1); 41 (11); 39 (2); 29 (2); 27 (1).

#### [0147]

p) 2-pentyl-1-cyclopentyl (cyclohexyl) oxo acetate (19)

As composition was described above, by k 6.62 g (36 millimol) of ethyl (cyclohexyl) oxo acetate in 50 ml of cyclohexane, It carried out for 24 hours using 6.80g (44 millimol) of 2-pentylcyclopentanol, and NaOCH<sub>3</sub>1ml (inside of methanol 30%). 5.91 g (55%) of yellow oily matters (mixture of diastereomer) were obtained by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/ether 8:2). The UV/Vis spectrum showed existence of a coloring impurity.

#### [0148]

[External Character 23]

UV/Vis (ヘキサン): 395(sh, 4); 383 (sh, 7); 374 (sh, 11); 366 (sh, 14); 358 (sh, 16);  
349 (sh, 19); 320 (sh, 23); 303 (sh, 34); 289 (sh, 43).

IR (ストレート): 2924m, 2853m, 1806w, 1719s, 1461w, 1449m, 1376w, 1311w, 1275m,  
1254w, 1229m, 1183w, 1139m, 1116w, 1081m, 1064m, 1028w, 996m, 968w,  
925w, 894w, 844w, 724w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.35-5.28 (m, 1 H); 4.96-4.89 (m, 1 H); 3.05-2.88 (m,  
2 H); 2.10-1.55 (m, 10 H); 1.53-1.10 (m, 13 H); 0.93-0.80 (m, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.99 (s); 162.29 (s); 162.26 (s); 83.72 (d); 80.36  
(d); 46.58 (d); 46.42 (d); 45.39 (d); 44.81 (d); 33.49 (t); 32.53 (t); 32.07 (t);  
31.94 (t); 31.80 (t); 30.20 (t); 29.61 (t); 29.12 (t); 28.18 (t); 27.60 (t); 27.46 (t);  
27.38 (t); 25.32 (t); 22.76 (t); 22.59 (t); 22.03 (t); 14.05 (q).

MS (EI): 167 (1); 140 (1); 139 (8); 138 (7); 123 (1); 112 (1); 111 (11); 110 (1); 109  
(1); 98 (2); 97 (25); 96 (2); 95 (3); 84 (7); 83 (100); 82 (5); 81 (4); 79 (2); 71  
(4); 70 (2); 69 (22); 68 (2); 67 (9); 66 (1); 65 (1); 57 (11); 56 (2); 55 (29); 54  
(3); 53 (2); 43 (4); 42 (1); 41 (12); 39 (3); 29 (3); 27 (1).

#### [0149]

q) 4-(1,1-dimethylpropyl)-1-cyclohexyl (cyclohexyl) oxo acetate (20)  
As composition was described above, by k 6.62 g (36 millimol) of ethyl (cyclohexyl) oxo  
acetate in 50 ml of cyclohexane. It carried out using 7.40g (43.5 millimol) of 4-(1,1-  
dimethylpropyl)-1-cyclohexanol, and NaOCH<sub>3</sub>1ml (inside of methanol 30%). 4.78 g (43%) of  
yellow oily matters were slightly obtained as cis- one/a trans isomer (\*\*38:62) by  
column chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/ether 8:2).

#### [0150]

[External Character 24]

UV/Vis (ヘキサン): 394(sh, 4); 385 (sh, 7); 375 (sh, 12); 367 (sh, 15); 339 (sh, 35);  
326 (40); 312 (sh, 38); 297 (sh, 34); 283 (33); 272 (sh, 36).

IR (ストレート): 2929s, 2855m, 1800w, 1719s, 1462w, 1448m, 1387w, 1377w, 1364w,  
1323w, 1309w, 1274m, 1254w, 1228m, 1182w, 1160w, 1140m, 1108w, 1081m,  
1064m, 1047w, 1005w, 995s, 948w, 928w, 906w, 894w, 875w, 830w, 805w,  
780w, 745w, 719w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.21-5.14 (*m*, 1 H (*cis*)); 4.85-4.72 (*t*, *J* = 11.3, 4.6, 1  
H (トランス)); 3.07-2.91 (*m*, 1 H); 2.17-1.04 (*m*, 21 H); 0.83-0.77 (*m*, 9 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 198.07 (*s*); 161.85 (*s*); 76.16 (*d*); 72.28 (*d*); 46.81  
(*d*); 46.35 (*d*); 44.58 (*d*); 44.21 (*d*); 34.82 (*s*); 34.60 (*s*); 32.75 (*t*); 32.49 (*t*);  
31.90 (*t*); 30.49 (*t*); 27.47 (*t*); 25.75 (*t*); 25.38 (*t*); 25.31 (*t*); 24.97 (*t*); 24.27 (*q*);  
24.17 (*q*); 21.22 (*t*); 8.10 (*q*).

MS (EI): 264 (1); 193 (1); 181 (1); 153 (4); 152 (3); 137 (4); 124 (1); 6); 112 (1);  
111 (14); 110 (2); 109 (1); 98 (4); 97 (55); 95 (5); 85 (2); 84 (4); 83 (60); 81  
(12); 80 (1); 79 (2); 72 (6); 71 (100); 69 (13); 68 (1); 67 (11); 57 (15); 56 (3);  
55 (51); 54 (4); 53 (3); 43 (32); 41 (22); 39 (4); 29 (7); 27 (4).

### [0151]

r) 1-(2-naphthalenyl) ethyl (cyclohexyl) oxo acetate (21)

As composition was described above, by k 6.62 g (24 millimol) of ethyl (cyclohexyl) oxo  
acetate in 70 ml of cyclohexane, It carried out for 28 hours using 7.5g (29 millimol) of  
1-(2-naphthalenyl) ethanol, and NaOCH<sub>3</sub>1ml (inside of methanol 30%). By column  
chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/ether 8:2), 2.67 g of colorless oily matters which, in  
addition, contain about 30% of ethyl (cyclohexyl) oxo acetate were obtained.

### [0152]

[External Character 25]

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.88-7.78 (*m*, 4 H); 7.54-7.44 (*m*, 3 H); 6.16 (*q*, *J* = 6.6, 1 H); 3.08-2.93 (*m*, 1 H); 1.97-1.60 (*m*, 5 H); 1.72 (*d*, *J* = 6.7, 3 H); 1.44-1.12 (*m*, 5 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.53 (*s*); 161.49 (*s*); 137.73 (*s*); 133.21 (*s*); 133.13 (*s*); 128.60 (*d*); 128.09 (*d*); 127.71 (*d*); 126.40 (*d*); 126.34 (*d*); 125.38 (*d*); 123.85 (*d*); 74.76 (*d*); 46.41 (*d*); 27.38 (*t*); 25.70 (*t*); 25.26 (*t*); 22.08 (*q*).

MS (EI): 310 (M<sup>+</sup>, 1); 157 (2); 156 (14); 155 (100); 154 (22); 153 (16); 152 (8); 151 (2); 141 (2); 139 (1); 129 (3); 128 (9); 127 (9); 126 (2); 115 (4); 111 (3); 101 (1); 84 (1); 83 (17); 77 (4); 76 (4); 75 (2); 64 (1); 63 (2); 56 (1); 55 (16); 51 (2); 50 (1); 43 (2); 41 (9); 39 (4); 29 (3); 27 (3).

#### [0153]

s) 3,7-dimethyl- 6-octenyl (cyclopentyl) oxo acetate (22)

At the 1st process, ethyl (cyclopentyl) oxo acetate was manufactured as follows. It manufactures from 64.0g (0.43 mol) of bromo cyclopentane and the magnesium 11.0g (0.45 mol) distilled newly in 360 ml of absolute ether, The Grignard reagent filtered under N<sub>2</sub> was dropped to the mixing solution of 48.2 g (0.33 mol) of diethyl oxalate in 300 ml of absolute ether at -40 \*\*. The mixture was gradually warmed at 0 \*\*, it poured on the saturated solution of NH<sub>4</sub> Cl, ether extracted, and it washed with water (pH\*\*7). It was made to dry on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the organic phase was condensed. 27.1 g (48%) of colorless oily matters were obtained in sufficient purity for the next derivatization by fractional distillation. By 2.50 g of column chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/ether 8:2), the output 2.04g was acquired in high purity.

#### [0154]

[External Character 26]

B.p. 42°C/0.1 mbar.

UV/Vis (ヘキサン): 389(sh, 3); 371 (sh, 9); 359 (sh, 13); 345 (sh, 15); 336 (15).

IR (ストレート): 3483w, 2956m, 2869m, 1723s, 1684m, 1469w, 1449m, 1399w, 1372w, 1318w, 1296m, 1254s, 1194m, 1159m, 1140m, 1091s, 1043s, 1029s, 952m, 906m, 858m, 780m, 708w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.32 (*q*, *J* = 7.1, 2 H); 3.56-3.44 (*m*, 1 H); 1.98-1.75 (*m*, 4 H); 1.75-1.57 (*m*, 4 H); 1.37 (*t*, *J* = 7.1, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 196.73 (*s*); 161.98 (*s*); 62.24 (*t*); 47.42 (*d*); 28.32 (*t*); 26.05 (*t*); 14.05 (*q*).

MS (EI): 170 (M<sup>+</sup>, 5); 114 (1); 101 (1); 98 (4); 97 (48); 96 (4); 95 (1); 70 (6); 69 (100); 68 (3); 67 (6); 66 (1); 65 (1); 55 (4); 54 (1); 53 (2); 51 (1); 43 (1); 42 (2); 41 (22); 40 (2); 39 (7); 29 (5); 28 (1); 27 (4).

#### [0155]

3, 7-dimethyl- 6-octenyl (cyclopentyl) oxo acetate (22)

Composition was performed using the output 6.07g (35.6 millimol), 6.80g (43.6 millimol) of citronellol, and NaOCH<sub>3</sub>0.5ml (inside of methanol 30%) which was obtained with the above in 50 ml of cyclohexane as was described above by k. By column chromatography (SiO<sub>2</sub>, heptane/ether 7:3), 5.28 g (53%) of yellow oily matters were obtained.

#### [0156]

[External Character 27]

UV/Vis (ヘキサン): 389 (sh, 4); 366 (sh, 12); 345 (sh, 17); 336 (17).

IR (ストレート): 3493w, 2957m, 2916m, 2869m, 1798w, 1724s, 1687m, 1451m, 1377m, 1354w, 1259m, 1190m, 1164m, 1144m, 1091m, 1047m, 1027m, 984w, 945m, 829m, 782w, 739w, 717w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.13-5.03 (*m*, 1 H); 4.40-4.20 (*m*, 2 H); 3.54-3.42 (*m*, 1 H); 2.10-1.71 (*m*, 7 H); 1.71-1.45 (*m*, 6 H); 1.68 (*s*, 3 H); 1.60 (*s*, 3 H); 1.43-1.30 (*m*, 1 H); 1.29-1.13 (*m*, 1 H); 0.94 (*d*, *J* = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 196.66 (*s*); 162.11 (*s*); 131.51 (*s*); 124.40 (*d*); 64.75 (*t*); 47.48 (*d*); 36.90 (*t*); 35.22 (*t*); 29.40 (*d*); 28.27 (*t*); 26.05 (*t*); 25.71 (*q*); 25.35 (*t*); 19.35 (*q*); 17.66 (*q*).

MS (EI): 280 (M<sup>+</sup>, 1); 262 (2); 252 (1); 184 (1); 183 (6); 165 (1); 155 (3); 144 (2); 142 (1); 139 (2); 138 (20); 137 (6); 126 (1); 125 (1); 124 (2); 123 (22); 121 (1); 111 (1); 110 (2); 109 (9); 98 (3); 97 (39); 96 (7); 95 (21); 94 (2); 83 (6); 82 (15); 81 (23); 80 (2); 79 (1); 70 (7); 69 (100); 68 (5); 67 (9); 65 (1); 57 (2); 56 (2); 55 (10); 54 (1); 53 (3); 43 (2); 42 (2); 41 (25); 40 (1); 39 (4); 29 (2); 27 (2).

### [0157]

t) (E)-3,7-dimethyl- 2,6-octa dienyl 3-methyl-2-oxo pentanoate (23)

As composition was described above by a, it was performed for 24 hours using the 3-methyl-2-oxo pentanoic acid 4.85g (38 millimol) and 11.5 g (75 millimol) of geraniol in 130 ml of toluene. 7.68 g of rough products were obtained by column chromatography (heptane /SiO<sub>2</sub> and EtOAc95:5), fractional distillation of this was carried out and 4.04 g (40%) of colorless oily matters were obtained.

### [0158]

[External Character 28]

B.p. 82°C/0.2 mbar.

UV/Vis (ヘキサン): 393 (sh, 5); 382 (sh, 9); 374 (sh, 13); 364 (sh, 17); 357 (sh, 19); 350 (sh, 21); 335 (23).

IR(ストレート): 2966m, 2929m, 2878m, 1746m, 1723s, 1670w, 1454m, 1377m, 1338w, 1274m, 1244m, 1163m, 1107w, 1085w, 1039s, 999m, 959m, 913m, 827w, 796w, 772w, 742w, 705w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.46-5.35 (*m*, 1 H); 5.14-5.04 (*m*, 2 H); 4.77 (*d*, *J* = 7.1, 2 H); 3.20-3.07 (*m*, 1 H); 2.20-2.00 (*m*, 4 H); 1.83-1.66 (*m*, 1 H); 1.74 (*s*, 3 H); 1.68 (*s*, 3 H); 1.60 (*s*, 3 H); 1.52-1.36 (*m*, 1 H); 1.13 (*d*, *J* = 7.1, 3 H); 0.92 (*t*, *J* = 7.5, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 198.29 (*s*); 162.10 (*s*); 144.01 (*s*); 131.97 (*s*); 123.58 (*d*); 117.13 (*d*); 62.94 (*t*); 43.66 (*d*); 39.53 (*t*); 26.22 (*t*); 25.66 (*q*); 24.92 (*t*); 17.69 (*q*); 16.57 (*q*); 14.46 (*q*); 11.35 (*q*).

MS (EI): 266 (M<sup>+</sup>, 1); 181 (1); 179 (1); 153 (1); 138 (3); 137 (28); 136 (6); 135 (5); 123 (1); 122 (1); 121 (2); 109 (1); 107 (82); 96 (2); 95 (10); 94 (2); 93 (6); 92 (2); 91 (3); 85 (9); 83 (1); 82 (4); 81 (52); 80 (2); 79 (3); 78 (1); 77 (3); 71 (1); 70 (6); 69 (100); 68 (12); 67 (12); 66 (1); 65 (2); 58 (2); 57 (30); 56 (1); 55 (5); 54 (1); 53 (6); 51 (1); 43 (1); 42 (2); 41 (26); 40 (2); 39 (5); 29 (5); 28 (1); 27 (2).

### [0159]

u) 3, 7-dimethyl- 6-octenyl (bicyclo[2.2.1]hept 2-yl) oxo acetate (24)

The Grignard reagent manufactured from 4.00g (23 millimol) of bromination 2-norbornyl and the magnesium 0.59g (24 millimol) in THF30ml, After filtering under N<sub>2</sub>, it dropped to the mixing solution of 3.00 g (8 millimol) of bis(3,7-dimethyl- 6-octenyl)oxalates in THF40ml at -40 \*\* (for 45 minutes). The mixture was gradually warmed at 0 \*\* and it quenched with 30 ml of saturated solutions of NH<sub>4</sub> Cl. Diethylether and water (2x) extracted the reaction mixture, and the organic phase was dried on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. repetitive (repetitive) column chromatography (SiO<sub>2</sub>, the heptane/ether 9:1, and heptane/ether 95:5), [ rank second and ] The pure output 0.188g (3%) was eventually acquired as a colorless oily matter by MPLC using a Lobar column (SiO<sub>2</sub>Merck, heptane/ether 85:15).

### [0160]

[External Character 29]

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.13-5.04 (*m*, 1 H); 4.37-4.22 (*m*, 2 H); 3.06 (*m*, 1 H); 2.59-2.48 (*m*, 1 H); 2.36-2.27 (*m*, 1 H); 2.09-1.84 (*m*, 3 H); 1.84-1.69 (*m*, 1 H); 1.68 (*s*, 3 H); 1.66-1.45 (*m*, 4 H); 1.60 (*s*, 3 H); 1.45-1.30 (*m*, 3 H); 1.30-1.08 (*m*, 4 H); 0.94 (*d*, *J* = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 195.33 (*s*); 162.08 (*s*); 131.50 (*s*); 124.39 (*d*); 64.75 (*t*); 50.37 (*d*); 39.82 (*d*); 36.91 (*t*); 36.28 (*d*); 35.84 (*t*); 35.23 (*t*); 31.86 (*t*); 29.64 (*t*); 29.43 (*d*); 28.78 (*t*); 25.71 (*q*); 25.36 (*t*); 19.34 (*q*); 17.66 (*q*).

MS (EI): 288 (1); 183 (4); 168 (1); 155 (1); 139 (2); 138 (15); 137 (2); 124 (3); 123 (30); 122 (2); 121 (1); 110 (1); 109 (5); 97 (1); 96 (11); 95 (100); 93 (4); 91 (1); 83 (4); 82 (19); 81 (21); 80 (5); 79 (3); 77 (2); 70 (2); 69 (23); 68 (5); 67 (22); 66 (3); 65 (3); 57 (3); 56 (3); 55 (15); 54 (2); 53 (5); 43 (4); 42 (3); 41 (33); 39 (6); 29 (5); 28 (1); 27 (5).

#### [0161]

example 3 Discharge of the geraniol from the solution of geranyl 2-benzoyl benzoate Geranyl 2-benzoyl benzoate was dissolved by the concentration of 3.68 g/l into the solvent given in the 1st table. Subsequently, the 1st table was irradiated with the sample under the conditions of a statement using the fadeometer, and the quantity of the emitted geraniol was measured. The value of a statement is the average of a double repetition sample.

#### [0162]

#### [Table 1]

第1表：フェードメーターを用いる照射の際の溶液中のゲラニル 2 - ベンゾイルベンゾエートからのゲラニオールの放出

ラン	溶 剤	照射強度 (KJ/m <sup>2</sup> )	放出されたゲラニオールの%*
1	イソプロパノール／ベンゼン 1 : 1	33.7	24.4
2	イソプロパノール／ベンゼン 1 : 1	3.4	30.4
3	イソプロパノール／ベンゼン 1 : 1	0 **	0
4	ドテカノール／ベンゼン 1 : 1	33.7	26.8
5	イソプロパノール／アセトニトリル	3.4	22.6
6	イソプロパノール／アセトニトリル	0 **	0

\* 理論的に可能なゲラニオール放出の質量%として計算

\*\* 照射前にフラスコをアルミ箔で包んだ対照ランを示す

[0163]

Although the 2nd table of the following is from the same ester, it expresses the quantity of the geraniol to which it was emitted in the case of daylight exposure (the U. S., New Jersey, typical fine day in June).

[0164]

[Table 2]

第2表：日光暴露の際の溶液中のゲラニル2-ベンゾイル  
ベンゾエートからのゲラニオールの放出

ラン	溶 剂	日光暴露の時間	放出されたゲラニオールの%*
1	イソプロパノール／ベンゼン 1:1	5	71.3
2	イソプロパノール／ベンゼン 1:1	0**	0

\* 理論的に可能なゲラニオール放出の質量%として計算

\*\* 照射前にフラスコをアルミ箔で包んだ対照ランを示す

[0165]

When a sample is not exposed to radiation, discharge does not take place at all, but said result shows that the geraniol in a solution can be emitted, when exposed to a fadeometer or daylight.

[0166]

example 4 Discharge of the geraniol from geranyl 2-(2'-isopropylbenzoyl) benzoate (a solution and a coat) Geranyl 2-(2-isopropylbenzoyl) benzoate, Into benzene, it was made to dissolve by the concentration of 4.05 g/l, and, subsequently glared, or was made to deposit as a thin coat by evaporation of a solvent on the wall of a flask before an exposure. The quantity of the emitted geraniol was measured after the exposure. A result is expressed to the 3rd table. The value of a statement is the average of a double repetition sample.

[0167]

[Table 3]

第3表：フェードメーターを用いる照射の際の溶液中及び塗膜とし  
てのゲラニル2-(2'-イソプロピルベンゾイル)  
ベンゾエートからのゲラニオールの放出

ラン	溶剤／塗膜	照射強度 (KJ/m <sup>2</sup> )	放出されたゲラニオールの%*
1	ベンゼン	3.4	11.2
2	ベンゼン	0 **	0
3	塗膜 (33.5mg)	3.4	9.5
4	塗膜 (32.5mg)	0 **	0

\* 理論的に可能なゲラニオール放出の質量%として計算

\*\* 照射前にフラスコをアルミ箔で包んだ対照ランを示す

[0168]

The 4th table expresses the similar test result which exposed the solution and coat of geranyl 2-(2'-isopropylbenzoyl) benzoate to daylight (the U.S., New Jersey, typical fine day in June). The value of a statement is the average of a double repetition sample.

[0169]

[Table 4]

第4表：日光暴露の際のゲラニル2-(2'-イソプロピルベンゾイル)ベンゾエート(溶液及び塗膜)からのゲラニオールの放出

ラン	溶剤／塗膜	日光暴露の時間	放出されたゲラニオールの%
1	イソプロパノール／1:1 ベンゼン	5	71.3
2	イソプロパノール／1:1 ベンゼン	0 **	0
3	塗膜 (14.2mg)	5	27.0
4	塗膜 (14.2mg)	0 **	0

\* 理論的に可能なゲラニオール放出の質量%として計算

\*\* 照射前にフラスコをアルミ箔で包んだ対照ランを示す

[0170]

By introducing the isopropyl substituent to the inside of geranyl ester, said result shows that discharge of the geraniol from a solution and a solid coat is attained, when exposed to fadeometer radiation or natural daylight.

[0171]

example 5 Discharge of the geraniol from geranyl 2-(2' and 4'-diisopropylbenzoyl) benzoate (a solution and a coat) Geranyl 2-(2' and 4'-diisopropylbenzoyl) benzoate, Into benzene, it was made to dissolve by the concentration of 4.48 g/l, and, subsequently glared using the fadeometer. It irradiated with the sample by 31.1 KJ/m<sup>2</sup>, and 50 mass % of the theoretical value of geraniol was emitted.

[0172]

The coat obtained in the same examination by evaporation of the benzene solution and solvent which have geranyl 2-(2' and 4'-diisopropylbenzoyl) benzoate of the same content was exposed to outdoor daylight (the U.S., New Jersey, cloudy day in August), and was performed. The 5th table expresses the result of this experiment. The value of a statement is the average of a double repetition sample.

[0173]

[Table 5]

第5表：日光暴露の際の溶液中及び塗膜としてのゲラニル 2-(2',4'-ジイソプロピルベンゾイル) ベンゾエートからのゲラニオールの放出

ラン	溶剤／塗膜	日光暴露の時間	放出されたゲラニオールの%*
1	ベンゼン	6	13
2	塗膜	6	18

\* 理論的に可能なゲラニオール放出の質量%として計算

[0174]

example 6. Geranyl 2- in an omnipotent cleaner. (2' and 4'-diisopropylbenzoyl) Fabuloso<sup>(R)</sup> containing discharge geranyl 2-(2' and 4'-diisopropylbenzoyl) benzoate 0.3% of the geraniol from benzoate () [ Colgate-Palmolive and ] The omnipotent cleaner of the proprietary product name of USA was manufactured. In this way, the obtained omnipotent cleaner solution was added to the borosilicate flask, and, subsequently to outdoor daylight, it irradiated with this for 3 hours. Subsequently, the judge team which comprises 15 non-specialists compared the produced solution with the perfume additive-free omnipotent cleaner base by the Mie \*\*\*\* method. Sample (odd) of one of the two contains said precursor molecule. Evaluation was performed by smelling the smell of a flask.

[0175]

14 persons distinguished the aromatizing sample from the perfume additive-free sample correctly among 15 panelists. they presuppose that the smell note of the irradiated sample is floral one, geraniol, SHITORASU, or SHIROTO nerol -- on the other hand -- a non-glaring sample -- a neutral -- it was presupposed that it is no odor or that it is slightly oily.

[0176]

When sample of one of the two was a thing containing a perfume additive-free cleaner base, ten persons distinguished the sample correctly among 15 panelists.

[0177]

Discharge of the geraniol from 2-benzoyl benzoate used in this mode and the benzoate of others which were compounded breaks out with the omnipotent cleaner of a complete range, therefore is not limited to these one kind.

[0178]

example 7 (E)-3,3-dimethyl- 5-(2', 2', and 3'-trimethyl 3'-cyclopentene 1-yl)-4-pentene-2-yl 2- (2'.) Discharge of Polysantol<sup>(R)</sup> from 4'-diisopropylbenzoyl benzoate Into toluene, it was made to dissolve by the concentration of 2.35 g/l, and irradiated with said compound for 6 hours using the UV lamp. The quantity of emitted Polysantol was measured by GC and it became clear that 35% of the theoretical value of Polysantol was emitted.

[0179]

example 8 Discharge of the geraniol from 2-(2' and 4'-diisopropylbenzoyl) benzoate deposited on the tile The Fabuloso<sup>(R)</sup> type omnipotent cleaner 0.8g containing 0.3% of a title compound was uniformly deposited on the tile with a size of 10x10 cm. The fluid was evaporated and it was exposed to daylight for 7 hours in the Petri dish which subsequently covered the tile. Subsequently, the tile which processed this tile

similarly using the perfume additive-free cleaner base, and was exposed to daylight at the time on the same day, and the jury who comprises 15 non-specialists by the Mie blind test compared in sense of smell by smelling the smell of a Petri dish.

[0180]

When sample of one of the two was a thing containing said title compound, 14 persons distinguished the aromatizing sample from the perfume additive-free sample correctly among 15 panelists. When sample of one of the two was a thing containing a perfume additive-free base, nine persons gave exact evaluation among 15 panelists.

[0181]

example 9 Discharge of the aroma aldehyde from a solution or various SHITORONERIRU alpha-ketoester of a straight state, and ketone Toluene, 0.01M solution (5 ml) of alpha-ketoester manufactured for it as was indicated for Example 2 in acetonitrile or isopropanol was manufactured, and it glared in 10 ml of contents volumetric flask using the xenon or the UV lamp, or was exposed to outdoor daylight. It irradiated also with the sample of a straight state under the same conditions. Before glaring in a solution, 1 ml of 0.01M solutions of decanol were added, and this was used as an internal standard for GC analysis. A result is indicated to the 6th table of the following. The 6th table expresses the quantity (mol %) of the emitted aldehyde or ketone, and indicates the quantity of the starting material which remained in a circle parenthesis. It was also observed that the olefin was emitted together with discharge of citronellal from the compound (11) of Example 2 and (12).

[0182]

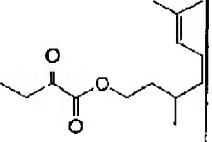
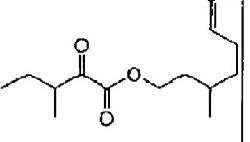
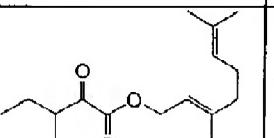
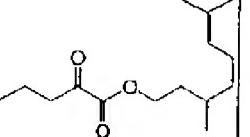
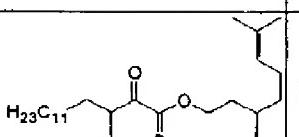
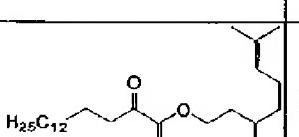
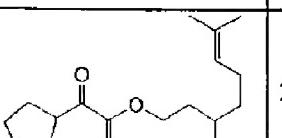
[Table 6]

第6表：溶液中及びストレート状態での異なる $\alpha$ -ケトエステルの  
光照射の結果

化合物の構造	N°	光源	香料の収率（残留する出発材料 <sup>a)</sup> (モル%)					
			トルエン		2-プロパノール		アセトニトリル	
			3 時間	3 時間	3 時間	3 時間	3.5 時間	
	5	キセノン UV 日光	27 44	(10) (<5)	5	(65)	29 30	(15) (45)

[0183]

[Table 7]

	6	キセノン UV 日光	33 50	(<5) (<5)	11 5	(40) (85)	27 14	(5) (65)		
	7	キセノン UV	55 19	(<5) <sup>b</sup> (60)			36 14	(<5) <sup>b</sup> (65)	5 (<1)	(40) (55)
		日光	23	(<5)	30 (20)		15 (<5)			
	23	キセノン UV	15/26 <sup>f</sup> 17/21 <sup>f</sup>	(<5) (20)	6/26 <sup>f</sup> 6/34 <sup>f</sup>	(20) (20)	7/12 <sup>f</sup> 7/11 <sup>f</sup>	(20) (35)	0	(35)
		日光								
	8	キセノン UV	38 13	(<5) <sup>b</sup> (75)			31 7	(10) <sup>b</sup> (95)	1	(45) (55)
		日光	21	(<5)	13 (20)		21 (<5)		0	
	11	キセノン UV	11 2/6 <sup>d</sup>	(30) <sup>b</sup> (85)					2/11 <sup>d</sup>	(30)
		日光			0/3 <sup>d</sup> ---		1/6 <sup>d</sup> (80)			
	12	キセノン UV	8 0/5 <sup>e</sup>	(50) <sup>b</sup> (85)					1/10 <sup>e</sup>	(35)
		日光	7/42 <sup>e</sup>	(35)	0/5 <sup>e</sup> 3/21 <sup>e</sup>	(70) (55)	0/5 <sup>e</sup> 0/37 <sup>e</sup>	(95) (25)	0/6 <sup>e</sup>	(75)
	22	キセノン UV	24 37	(<5) (<5)	17 22	(15) (15)	20 22	(5) (15)		

[0184]  
 [Table 8]

	24	キセノン UV 日光	26	(10)						
	13	キセノン UV 日光	≈45	(<5) <sup>b</sup>	9	(90)	13	(70)	3	(35)
	14	キセノン UV 日光	26/43 <sup>f</sup>	(<5)	10/33 <sup>f</sup>	(30)	11/19 <sup>f</sup>	(20)	<1/10 <sup>f</sup>	(50)
	15	キセノン UV 日光	52	(0)	28	(5)	27	(<5)	5	(45)
	16	キセノン UV 日光	81	(<5)	20	(25) <sup>c</sup>	66	(30)		
	17	キセノン UV 日光	69	(<5)	49	(15)	52	(<5)		
	18	キセノン UV 日光	定量	-(<5)	53	(10)	91	(<5)	75	(40)
			定量	(10)	44	(10)	86	(5)	21	(50)

[0185]  
 [Table 9]

	19	キセノン UV 日光	76	(<5)	53	(15)	75	(<5)		
	20	キセノン UV 日光	93	(<5)	65	(20)	88	(10)		
	21	キセノン UV 日光			14	(55) <sup>c</sup>	6	(90)		
	9	キセノン UV 日光	33	(10) <sup>b</sup>			16	(15) <sup>b</sup>	<1	(<5)
	10	キセノン UV 日光	9	(20) <sup>b</sup>			2	(45)	<1	(<5)
			4	(55)						

全ての数は2又は3個の試料の平均値である。

- a) 土 5 % の概数の残留する出発材料の量
- b) 盲検試料から評価した出発材料の量
- c) エステル交換により全くないし概略でのみ測定された収率
- d) アルキル鎖から水素抽出により遊離されたシトロネラール／ドデセンのモル%
- e) アルキル鎖から水素抽出により遊離されたシトロネラール／トリデセンのモル%
- f) トランス／シスシトラールのモル%

### [0186]

example 10 Discharge of the citronellal from various SHITORONERIRU alpha-ketoester in an aftershave lotion The compound (7) and (8) of Example 2 respectively, It was made to dissolve in the quantity of 0.29 g all over the standard aftershave lotion base 19.54g under addition of a standard solubilizer (Cremophor RH40, BASF AG). In 10 ml of contents volumetric flask, the xenon lamp was used for each compounds for 3 hours, and it was irradiated with three 6-ml samples (one piece was wrapped in aluminum foil and the inside used it as contrast). HPLC analyzed using citronellal and the \*\*\*ing charge of a start material by making into an external standard the sample with which it irradiated. There was no discharge of citronellal at a control test (it wrapped in aluminum foil). The result obtained using another sample is summarized in the 7th table.

### [0187]

[Table 10]

第7表 : アフターシェーブローション中の  
 $\alpha$ -ケトエステルの光照射の結果

化合物 N°	遊離されたシトロネラールのモル%	残留する出発物質の*モル%
7	12	36
8	2	53

\* 2 個の試料の平均

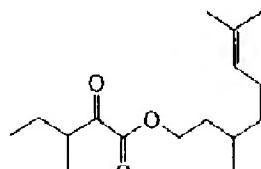
[0188]

example 11 Discharge of the citronellal from various SHITORONERIRU alpha-ketoester in the cleaner for windows, and an omnipotent cleaner, or menthone 10-15 mg of each alpha-ketoester which was indicated to the 8th table of the following was measured in 10 ml of contents volumetric flask. Each base, i.e., the cleaner for standard type windows, or Fabuloso<sup>(R)</sup> () [ Colgate-Palmolive and ] before stirring until it adds 6 ml of registered trademark type omnipotent cleaners of USA and a solution becomes transparent -- solubilizer [-- for [ for windows ] cleaners, Triton X100(Rohm&Haas) ] was added to Cremophor RH40, BASFAG, and omnipotent cleaners. Four samples were manufactured about each compound to each exposure, the inside wrapped one piece in aluminum foil, and it was used as contrast. Altogether, it irradiated with the sample using 3, 6, the 15-hour xenon, or the UV lamp, or it was exposed to outdoor daylight. In all the cases, formation of citronellal or menthone has been checked by the smell after the photolysis. Since the aldehyde in an application base or the quantity of ketone (and charge of a start material which remained) was quantified, GC analysis (extraction and \*\*\*- column pouring) was performed in the sample with which it irradiated. NaCl1g was added to analysis and 3 ml of 0.35mM solutions (50 mg/l) of the undecane (it was used as an internal standard) in isoctane extracted the sample. 2 ml of \*\*\*- octane fluid re-extracted the water layer, two organic phases were doubled, and it poured in on the direct GC column. The result obtained about a different base is summarized in the 8th table.

[0189]

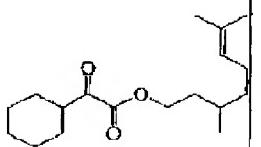
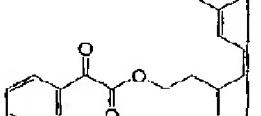
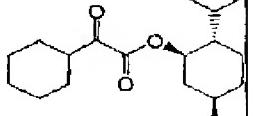
[Table 11]

第8表：種々の家庭用適用ベース中の異なる $\alpha$ -ケトエスエルの光照射の結果

化合物の構造	N°	試験した適用	光源	日照時間	香料の収率 (モル%) <sup>a</sup>	残留する出発材 (モル%) <sup>b</sup>
	7	窓用クリーナー (溶液)	キセノン	3 時間	8	(50)
				6 時間	3	(10)
				UV	2	(90)
				6 時間	3	(70)
				15 時間	6	(60)
		Fabuloso® (溶液)	日光	3 時間	3	(90)
				6 時間	2	(40)
			キセノン	3 時間	6	(25)
				6 時間	2	(5)
			UV	3 時間	3	(85)
			15 時間	10	(45)	
		日光		3 時間	<1	(60)
				6 時間	<1	(30)

[0190]

[Table 12]

 13	窓用クリーナー (溶液)  Fabuloso® (溶液)	キセノン	3時間	3	(15)
		UV	6時間	6	(20)
		日光	3時間	3	(80)
	窓用クリーナー (溶液)  Fabuloso® (溶液)	UV	6時間	3	(70)
		日光	15時間	6	(35)
		日光	3時間	8	(75)
 9	窓用クリーナー (溶液)	キセノン	3時間	1	(25)
		UV	6時間	<1	(10)
		日光	3時間	1	(85)
		日光	15時間	15	(45)
		日光	3時間	<1	(50)
 18	窓用クリーナー (溶液)  Fabuloso® (溶液)	UV	3時間	1	(40)
		キセノン	3時間	26	(40)
		日光	6時間	22	(25)
		キセノン	3時間	28	(80)
		日光	6時間	37	(75)
		キセノン	3時間	37	(35)
		UV	6時間	15	(20)
		日光	3時間	36	(80)
		日光	6時間	32	(50)

数は全て2又は3個の試料の平均値である。

- a) シトロネラールは各々化合物7, 13及び9から、メントンは化合物18から遊離された。
- b) 土5%の概数の残留する出発材料の量。

### [0191]

example 12 Dynamic headspace analysis in an omnipotent cleaner (APC) In order to pursue perfume discharge under a still more realistic applicable condition, a fixed quantity of dynamic headspace analysis was conducted. Formation of the citronellal from the precursor under APC application was compared with the action of the isolation citronellal in the same base. The solution of the Fabuloso® type base containing either 0.3 mass [ of the citronellal precursor 13 ] % or pure citronellal 0.3 mass % (\*\*2 mol equivalent) is manufactured, It placed into the self BIRUTO 3.51Pyrex® glassware covered with the thin window glass plate (depose). The chamber was exposed to outdoor daylight for 6 hours, and the flash was continuously carried out by airstream. The volatile matter contained in airstream was absorbed by the Tenax cartridge during per hour (for 15 minutes), and luminous intensity was measured. The quantity of the citronellal caught by the cartridge is made to desorb, and it quantifies by GC analysis, and collects into the 9th table.

### [0192]

The burst size of citronellal increased with the increase in luminous intensity, when intensity decreased, it decreased, and it measured the peak price of the discharge obtained immediately after the highest exposure. However, it became clear that the quantity of isolation citronellal decreased continuously with the increase in time, and

the relation with luminous intensity was not accepted.

[0193]

[Table 13]

第9表：屋外日光で照射したFabuloso® タイプAPC中の先駆物質  
13から放出された遊離シトロネラール及びシトロネラ  
ルの動的ヘッドスペースの比較

時間 [時間]	ベース中の遊離シトロネ ラール (0.3質量%) [ng l <sup>-1</sup> ]	ベース中の先駆物質13から 遊離されたシトロネラール (0.3質量%) [ng l <sup>-1</sup> ]	日光強度 [ルックス]
1	154086	1579	38500
2	117735	4752	53500
3	67015	7475	64500
4	50632	7829	63000
5	33215	7297	52500
6	19757	5919	35000

[0194]

By Fabuloso® type APC application, 0.3 mass [ of the menthone precursor 18 ] % or pure menthone 0.15 mass % (\*\*1 mol equivalent) was used, and said examination was repeated. here, the dependency of the perfume discharge to irradiation intensity accepts -- having had (refer to the 10th table) -- the quantity of the menthone which is not protected decreased continuously with time. From the research which uses a mol equivalent instead of the mass equivalent, it is shown that the perfume concentration of both systems is the intensity of the same order. The concentration of the menthone which is not protected at the time of an experimental start is [ 3 times as many abbreviation of the concentration of the perfume emitted from the precursor ] deep. The perfume emitted from ketoester at the time of an experimental end is more powerful than isolation menthone.

[0195]

[Table 14]

第10表：屋外日光で照射したFabuloso® タイプAPC中の先駆物質  
18から放出された遊離メントン及びメントンの動的  
ヘッドスペースの比較

時間 [時間]	ベース中の遊離メントン (0.15質量%) [ng l <sup>-1</sup> ]	ベース中の先駆物質18から 遊離されたメントン (0.3質量%) [ng l <sup>-1</sup> ]	日光強度 [ルックス]
0.5	94.6	33.1	53000
1.5	86.4	59.7	71000
2.5	81.5	70.0	86750
3.5	76.7	68.9	88500
4.5	64.2	63.3	80500
5.5	47.4	60.5	69250
6.5	39.1	48.1	53000

[0196]

example 13 Dynamic headspace analysis of the gradual release in hair In order to examine the performance of photochemical discharge in which the perfume of typical body care application was controlled, 0.2 mass % of the precursor 13 in which the reeve yne hair conditioner of the standard type was dissolved was sprayed on hair curl (\*\*5g mass) 4 times, and it glared for 3 hours using the xenon lamp in the glass tube. Hair curl was beforehand washed on a perfume additive-free shampoo basis, and measured correctly the quantity of John Day SHONA attached to hair. The comparative study using 0.1 mass % (\*\*1 mol equivalent) of the citronellal in the same base which is not protected was done under the same conditions.

[0197]

The glass tube was connected to the activated charcoal filter (for air pure), and the Tenax cartridge during the exposure, and the flash was continuously carried out by airstream (suitable for 4 exchange of air/sampling by 80-ml/). Diffusion of citronellal was monitored over 3 hours and t= 0, 1 and 2, and four sampling of 3 hours were performed. Diffusion of the citronellal from hair was respectively absorbed for 15 minutes by the Tenax cartridge by each sampling. Subsequently, heat is made to desorb a cartridge and it is the bottom (the 11th table) in fixed quantity correctly by GC about the concentration of citronellal.

[0198]

[Table 15]

第11表：キセノンランプで照射したリーブーインヘアーコンディショナー中の遊離シトロネラール及び先駆物質13から放出されたシトロネラールの動的ヘッドスペースの比較

時間 [時間]	ヘアーコンディショナー 中の遊離シトロネラール (0.1質量%) [ng l <sup>-1</sup> ]	ヘアーコンディショナー中の先駆物質 13から放出されたシトロネラール (0.2質量%) [ng l <sup>-1</sup> ]	キセノン 光強度 [ルックス]
0	20700	284	78000
1	435	394	86000
2	127	237	86500
3	39	151	87500

[0199]

Although the concentration of the citronellal from which the 11th table is not protected decreases rapidly with time, it is shown that the citronellal emitted from the precursor maintains regularity mostly during an examination with fixed light intensity. The concentration of the citronellal emitted from the precursor only 1 hour after the exposure is the same height as the concentration of the aldehyde which is not protected. It is still higher than the concentration of the aldehyde by which the aftercare is not carried out.

[0200]

example 14 Dynamic headspace analysis of the gradual release in cotton fabrics Discharge of the SHITORO nail from the precursor 13 was compared with diffusion of the aldehyde which is not protected on cotton fabrics. The ethanol solution of the quantity which

contains respectively either 0.2 mass [ of 13 ] % or citronellal 0.1 mass % (\*\*1 mol equivalent) which is not protected in an examination and which was measured correctly was sprayed 4 times on the 4x20-cm cotton sheets beforehand washed on a perfume additive-free detergent basis. The exposure was performed for 3 hours using the xenon lamp, as described above in the Pyrex<sup>(R)</sup> glass tube.

[0201]

Also in this case, the rapid reduction accompanying the time of the burst size of the citronellal which is not protected was observed so that clearly from the 12th table, but discharge of the citronellal from a precursor maintained regularity about irradiation intensity. The light dependent of the controlled perfume discharge was proved by the blank experiment. The citronellal of the concentration which can be measured was already obtained from discharge of the examination or outrider compound using isolation perfume 3 hours after the exposure.

[0202]

[Table 16]

第12表：キセノンランプで照射した綿シート上の遊離シトロネラール及び先駆物質13から放出されたシトロネラールの動的ヘッドスペースの比較

時間 [時間]	綿上の遊離シトロネラール (EtoH中0.1質量%) [ng l <sup>-1</sup> ]	綿上の先駆物質13から 放出されたシトロネラール (EtoH中0.2質量%) [ng l <sup>-1</sup> ]	キセノン 光強度 [ルックス]
0 - 0.25	3022	71	92500
1 - 1.25	1590	168	89250
2 - 2.25	469	150	80750
3 - 3.25	116	115	81750

[0203]

example 15 Gradual release from the cotton sheets processed using the textile softening agent By typical examination. Ten cotton towels were washed by perfume additive-free lipase non\*\*\*\*\* powder and the textile softening agent which contains respectively 0.8 mass % or either of 0.23 Eq of the aldehyde which can be emitted theoretically, and which is not protected for the ketoester 13. The towel was washed without the last washing process at 40 \*\*, and was dried in the dark place overnight. It irradiated with two towels of each type using the UV lamp described above in the covered Pyrex<sup>(R)</sup> crystallizing dish with a capacity of about 3.5 l., and they were compared with the sample with which it is not irradiating. Nine panelists analyzed the towel 3 hours after the exposure. It was characterized, when the exposure towel which has the precursor 13 in all the cases was fresh and it had a floral one and SHIRORASU type scent, and the value of 3 was attached by the increasing gradual increase grade which mean intensity begins from 0 and 10 finishes. In the case of the citronellal which is not protected or two blank samples, the panelist only accepted the smell with weak intensity of 1 by the magnitude scale of 0-10.

[0204]

Therefore, the Mitsuyoshi scent precursor deposits good on textiles by the usual washing process, and is detected in the quantity in which consciousness is possible in the case

of the exposure of desired perfume discharge of dry textiles.

[0205]

example 16 Discharge of the menthone from an omnipotent cleaner The omnipotent cleaner of the Fabuloso<sup>(R)</sup> type which contains the compound 18 0.3% was manufactured. The same cleaner that does not include this cleaner and perfume at all was put in the trapezoid flash plate (trapezoid flashes), and this was exposed to daylight for 3 hours (also see Example 11). Subsequently, the blind study by 15 non-specialists' jury compared the sample obtained in this way. When the sample containing the charge of Mitsutaka was sample of one of the two, 14 panelists identified the sample correctly. When sample of one of the two was a thing containing a perfume additive-free base, 13 panelists applied the sample correctly.

[0206]

example 17 Discharge of the menthone from the cleaner for windows The cleaner for windows of the type indicated for Example 11 which contains the compound 18 0.3% was manufactured. The same cleaner that does not include this cleaner and perfume at all was put in the trapezoid flash plate, and this was exposed to daylight for 3 hours. Subsequently, the blind study by 15 non-specialists' jury compared the sample obtained in this way. When the sample containing the charge of Mitsutaka was sample of one of the two, 12 panelists identified the sample correctly. When sample of one of the two was a thing containing a perfume additive-free base, ten panelists applied the sample correctly.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## WRITTEN AMENDMENT

[Written amendment] The translation presentation document of the 34th section of Patent Cooperation Treaty amendment

[Filing date] April 17, Heisei 12 (2000. 4. 17)

[Amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim

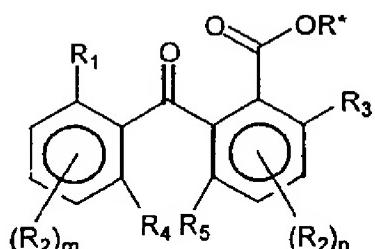
[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

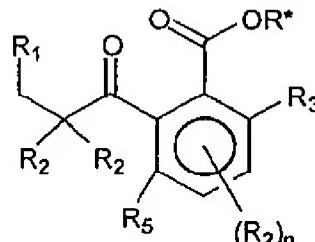
[Claim(s)]

[Claim 1] A formula

[Formula 1]



又は



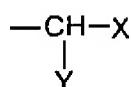
(I)

(II)

Inside of [type,

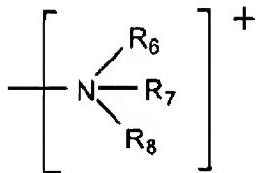
R<sub>1</sub> is hydrogen or a formula.

[Formula 2]



(Among a formula, X and Y may be the same or different, and regardless of mutual) Hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch - C<sub>12</sub>-alkyl or an alkoxy group, the phenyl group that may be replaced, C<sub>2</sub> - a C<sub>12</sub>-olefin group, an alcohol group, a CO<sub>2</sub>M basis, a -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub> group, or a formula

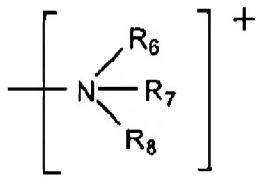
[Formula 3]



A basis showing a \*\* group is expressed,

$R_2$  may be the same as or different from  $R_1$ , and is hydrogen, a line, or  $C_1$  of a branch.

- $C_{12}$ -alkyl or an alkoxy group, a phenyl group that may be replaced, and  $C_2$
- a  $C_{12}$ -olefin group, an alcohol group, a  $CO_2M$  basis, a  $-NR_6R_7$  group, or a formula [Formula 4]



A \*\* group, polyalcohol, or a polyether group is expressed,

$R_3$  expresses hydrogen, a line or  $C_1$  of a branch -  $C_4$ -alkyl or an alkoxy group, an OH radical, or  $NH_2$  group,

it may be what  $R_4$  and  $R_5$  may express said thing carried out with  $R_1$ , it may be the same as or different from  $R_1$  independently, and is mutually different -- or

$R_4$  and  $R_5$  become together and form a crosslinking group (this crosslinking group may be methylene or a keto group) between two aromatic rings,

m is an integer of 0-3 and n is an integer of 0-2,

Independently  $R_6$  and  $R_7$  respectively Hydrogen,  $C_1$  - a  $C_4$ -alkyl group, An alcohol group or a phenyl group which has a  $C_1$  -  $C_{12}$ -alkyl chain is expressed, or  $R_6$  and  $R_7$  become together with a nitrogen atom, and form 5 members or six membered-rings which may contain another hetero atom,

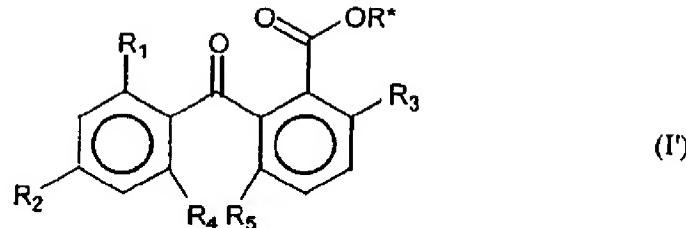
$R_8$  expresses an alcohol group or a phenyl group which has a hydrogen,  $C_1$  -  $C_4$ -alkyl group,  $C_1$  -  $C_{12}$ -alkyl chain,

M expresses hydrogen or an alkaline metal,

Use as a perfume component of 2-benzoyl benzoate of], or 2-alkanoyl benzoate which is an organic portion to which  $R^*$  is derived from first or second aroma alcoholic  $R^*OH$ .

[Claim 2] 2-benzoyl benzoate is a formula.

[Formula 5]



Inside of [type,

R<sub>1</sub> is C<sub>3</sub> of a branch containing the second hydrocarbon group – a C<sub>4</sub>-alkyl group,

R<sub>2</sub> is C<sub>3</sub> of a branch – a C<sub>4</sub>-alkyl group, and is the same as that of R<sub>1</sub>,

R<sub>3</sub> is hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch – a C<sub>4</sub>-alkyl group,

R<sub>4</sub> is hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch – a C<sub>4</sub>-alkyl group,

R<sub>5</sub> is hydrogen, a line or C<sub>1</sub> of a branch – a C<sub>4</sub>-alkyl group,

The use according to claim 1 whose R\* is] which is an organic portion derived from first or second aroma alcoholic R\*OH.

[Claim 3]The use according to claim 1 or 2 whose R<sub>1</sub> is an isopropyl group.

[Claim 4]Aroma alcoholic R\*OH to which R\* is derived Geraniol, (E) Use given in any 1 paragraph to claims 1-3 which is a-3,3-dimethyl- 5-(2', 2', and 3'-trimethyl 3'-cyclopentene 1'-yl)-4-penten-2-oar or a FENECHI roll.

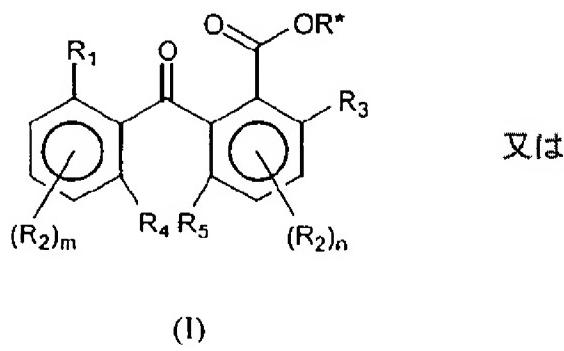
[Claim 5]2-benzoyl benzoate Geranyl 2-benzoyl benzoate, Geranyl 2-(2'-isopropylbenzyl) benzoate, Geranyl 2-(2' and 4'-diisopropylbenzoyl) Benzoate. Or the use according to claim 1 which is (E)-3,3-dimethyl- 5-(2', 2', and 3'-trimethyl 3'-cyclopentene 1'-yl)-4-pentene-1-yl 2-(2' and 4'-\*\*\*\*\* propyl-benzoyl) benzoate.

[Claim 6]To said 2-benzoyl benzoate, the first or the second fatty alcohol, Aromatic alcohol, diol and polyol, ketone, ester, alkylation aromatic compounds, Use given in any 1 paragraph to claims 1-5 which adds a source of a hydrogen radical which is the solvent (however, this solvent contains a line alkyl group higher-class than ethyl or the second alkyl group of a branch) chosen from a group which comprises ether, amino alcohol, a line, and branch hydrocarbon.

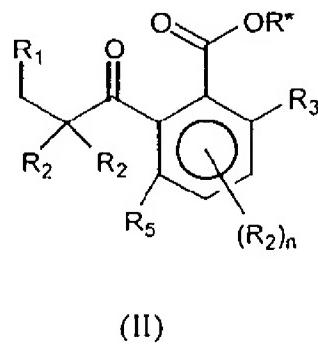
[Claim 7]The use according to claim 6 whose solvent is isopropanol, 1-dodecanol, 2-tridecenol, butanol, or amyl alcohol.

[Claim 8]A formula

[Formula 6]



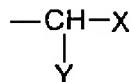
又は



Inside of [type,

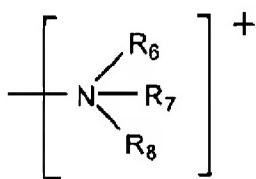
$R_1$  is hydrogen or a formula.

[Formula 7]



(Among a formula, X and Y may be the same or different, and regardless of mutual)  
 Hydrogen, a line or  $C_1$  of a branch –  $C_{12}$ -alkyl or an alkoxy group, the phenyl group that may be replaced,  $C_2$  – a  $C_{12}$ -olefin group, an alcohol group, a  $\text{CO}_2\text{M}$  basis, a  $-\text{NR}_6\text{R}_7$  group, or a formula

[Formula 8]

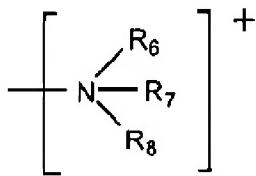


The basis showing a \*\* group is expressed,

$R_2$  may be the same as or different from  $R_1$ , and is hydrogen, a line, or  $C_1$  of a branch.

–  $C_{12}$ -alkyl or an alkoxy group, a phenyl group that may be replaced, and  $C_2$   
 – a  $C_{12}$ -olefin group, an alcohol group, a  $\text{CO}_2\text{M}$  basis, a  $-\text{NR}_6\text{R}_7$  group, or a formula

[Formula 9]



A \*\* group, polyalcohol, or a polyether group is expressed,

$R_3$  expresses hydrogen, a line or  $C_1$  of a branch –  $C_4$ -alkyl or an alkoxy group, an OH radical, or  $\text{NH}_2$  group,

it may be what  $R_4$  and  $R_5$  may express said thing carried out with  $R_1$ , may be the same as or different from  $R_1$  independently, and is mutually different -- or

$R_4$  and  $R_5$  become together and form the crosslinking group (this crosslinking group may be methylene or a keto group) between two aromatic rings,  
 $m$  is an integer of 0–3 and  $n$  is an integer of 0–2,

Whether  $R_6$  and  $R_7$  express independently an alcohol group or a phenyl group which has a hydrogen,  $C_1$  –  $C_4$ -alkyl group,  $C_1$  –  $C_{12}$ -alkyl chain respectively,  $R_6$ , or  $R_7$

It becomes together with \*\*\*\*\* and 5 members or six membered-rings which may contain another hetero atom are formed,

$R_8$  expresses an alcohol group or a phenyl group which has a hydrogen,  $C_1$  –  $C_4$ -alkyl

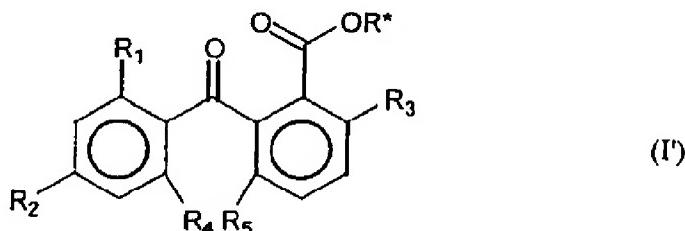
group,  $C_1 - C_{12}$ -alkyl chain,

M expresses hydrogen or an alkaline metal,

2-benzoyl benzoate of] which is an organic portion to which  $R^*$  is derived from first or second aroma alcoholic  $R^*OH$ , however geranyl 2-benzoyl benzoate remove.

[Claim 9]A formula

[Formula 10]



Inside of [type,

$R_1$  is  $C_3$  of a branch containing the second hydrocarbon group – a  $C_4$ -alkyl group,

$R_2$  is  $C_3$  of a branch – a  $C_4$ -alkyl group, and is the same as that of  $R_1$ ,

$R_3$  is hydrogen, a line or  $C_1$  of a branch – a  $C_4$ -alkyl group,

$R_4$  is hydrogen, a line or  $C_1$  of a branch – a  $C_4$ -alkyl group,

$R_5$  is hydrogen, a line or  $C_1$  of a branch – a  $C_4$ -alkyl group,

The compound according to claim 8 whose  $R^*$  is] which is an organic portion derived from first or second aroma alcoholic  $R^*OH$ .

[Claim 10]The compound according to claim 8 or 9 whose  $R_1$  is an isopropyl group.

[Claim 11]Aroma alcoholic  $R^*OH$  to which  $R^*$  is derived Geraniol, (E) A compound given in any 1 paragraph to claims 8-10 which is a-3,3-dimethyl- 5-(2', 2', and 3'-trimethyl 3'-cyclopentene 1'-yl)-4-penten-2-oar or a FENECHI roll.

[Claim 12]Geranyl 2-(2'-isopropylbenzoyl) benzoate, Geranyl 2-(2' and 4'-diisopropylbenzoyl) Benzoate. Or the compound according to claim 8 chosen from a group which consists of (E)-3,3-dimethyl- 5-(2', 2', and 3'-trimethyl 3'-cyclopentene 1'-yl)-4-pentene-1-yl 2-(2' and 4'-diisopropyl- benzoyl) benzoate.

[Claim 13]A formula

[Formula 11]



Inside of [type,

$R^*$  The alkyl group or alkylene group of  $C_1 - C_{35}$  of unsubstituted or substitution of hydrogen, a line, or a branch, The phenyl group of  $C_3$  of unsubstituted or substitution – the cycloalkyl group of  $C_8$ , unsubstituted, or substitution (here said alkyl, alkylene, cycloalkyl, and a phenyl group) one hetero atom or some which were chosen from the group which does not couple directly with alpha-keto group and comprises oxygen, nitrogen,

phosphorus, and sulfur may be included -- it is -- or -- or

R' \* so that said aroma compound containing an olefin functional group may be removed after drawing out of the aforementioned gamma-hydrogen atom, It is a line or a branch alkyl group of unsubstituted or substitution which comprises a portion to which an aroma compound which has at least in gamma hydrogen which can be drawn out to alpha-keto functionality, and contains an olefin functional group is derived. ;

R" \* is an organic portion of the first to which methyl, ethyl, t-butyl group, aroma aldehyde, or ketone is derived, or secondary-alcohol R"OH, alpha-ketoester (however, decyl 2-oxo propanoate.) of] which is basis R' \* and the basis to which at least one [ R" ] of \* was derived from an aroma compound here (Z) Use as a perfume component excluding- 3-hexenyl-2-oxo propanoate and 2-ethyl-3-methylbutyl 2-oxo propanoate.

[Claim 14]A line R" \* is an organic portion of the first or secondary alcohol in which aroma aldehyde or ketone is derived, and excluding [ R' \* ] substitution or an unsubstituted phenyl group, a cyclohexyl group, a cyclopentylic group, or n-butyl group, or C of a branch

The use according to claim 13 which is a <sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alkyl group.

[Claim 15]The use according to claim 14 whose R' \* is a phenyl group, a cyclohexyl group, a cyclopentylic group, a methyl group, an ethyl group, or an isopropyl group.

[Claim 16]Aroma aldehyde or ketone to which the first or secondary alcohol which exists in alpha-ketoester as which \* is defined by formula (III) as for R" of organic portions is derived, Citronellal, citral, hydroxycitronellal, methyl dihydrojasmonate, 4-(4-hydroxy-1-phenyl)-2-butanone, [3-(4-t-butyphenyl)-2-methylpropanal], Alt. or \*\*\*\*- anisaldehyde, menthone, 2-pentyl 1-cyclopantanone, Use given in any 1 paragraph to claims 13-15 which are a line of 2-naphthalenyl-1-ethanone, 4-(1,1-dimethylpropyl)-1-cyclohexanone, benzylacetone, saturation, or an unsaturation or C<sub>6</sub> of a branch - C<sub>13</sub>-aldehyde.

[Claim 17]Use given in any 1 paragraph to claims 13-16 whose aroma compound containing an olefin functional group to which R' \* in formula (III) is derived is linalool, a myrcene, myrcenol, 1,3,5-undecatrien, a 9-decene 1-oar, or allyl heptanoate.

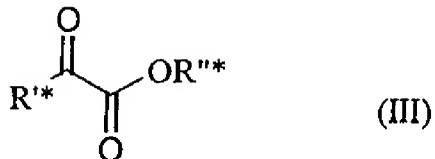
[Claim 18]An aroma composition or aromatizing products which are obtained by use given in claims 1-7 and any 1 paragraphs from 13 to 17.

[Claim 19]The formal aroma composition according to claim 18 or aromatizing products of a perfume or a colon, a bus or shower gell, a hair care product, cosmetics, a body deodorant, a solid or a liquid air cleaning agent, a detergent, a textile softening agent, or household articles.

[Claim 20]An omnipotent cleaner or an omnipotent home use cleaner of a form of powder, a fluid, or a tablet, The aromatizing product of a form of a cleaner for windows, a furniture polish agent, a textile conditioner, a softening agent or a detergent, a shampoo, hair conditioner, reeve yne hair conditioner, or hair spray according to claim 18.

[Claim 21]A formula

[Formula 12]



Inside of [type,

R' \* The C<sub>1</sub> – C<sub>35</sub>-alkyl group or alkylene group of unsubstituted or substitution of a line or a branch, C<sub>3</sub> of unsubstituted or substitution – a C<sub>8</sub>-cycloalkyl group, the replaced phenyl group (here said alkyl, alkylene, cycloalkyl, and a phenyl group) one hetero atom or some which were chosen from the group which does not couple directly with alpha-keto group and comprises oxygen, nitrogen, phosphorus, and sulfur may be included -- it is -- or -- or

R' \* so that said aroma compound containing an olefin functional group may be removed after drawing out of the aforementioned gamma-hydrogen atom, They are a line of unsubstituted or substitution which comprises a portion to which an aroma compound which has at least in gamma hydrogen which can be drawn out to alpha-keto functional group, and contains an olefin functional group is derived, or an alkyl group of a branch. ; R'', \* is an organic portion of the first or secondary alcohol in which methyl, ethyl, t-butyl group, aroma aldehyde, or ketone is derived, is here, and are basis R' \* and R''. At least one of \* is the basis derived from an aroma compound,

However, R' \* is not a methyl group,

R'' -- \* -- methyl or benzyl -- not but -- and

(-)-(1S,1R)1,7,7-trimethyl bicyclo[2.2.1] heptane- 2-yl (4-methylphenyl) oxo acetate, A butylcyclohexyl GURIOKISA rate, 5'-hexenyl phenylglyoxylate, Allyl phenylglyoxylate, 3'-methyl \*\*\*\*- 2' enyl phenylglyoxylate, alpha-ketoester of] which 4'-methylpent-3'-enyl phenylglyoxylate, 1'5'-dimethyl \*\*\*\*\*- 4'-enyl phenylglyoxylate, and hexyl (cyclohexyl) oxo acetate remove.

[Claim 22]R'' \* is an organic portion of the first or secondary alcohol in which aroma aldehyde or ketone is derived, The alpha-ketoester according to claim 21 which is a line excluding [ R' \* ] a cyclohexyl group, a cyclopentyl group, or n-butyl group or C<sub>1</sub> of a branch – a C<sub>4</sub>-alkyl group.

[Claim 23]The alpha-ketoester according to claim 22 whose alkyl group is a methyl group, an ethyl group, or an isopropyl group.

[Claim 24]Aroma aldehyde or ketone to which the first or secondary alcohol which exists in alpha-ketoester as which \* is defined by formula (III) as for R'' of organic portions is derived, Citronellal, citral, hydroxycitronellal, methyl dihydrojasmonate, 4-(4-hydroxy-1-phenyl)-2-butanone, [3-(4-t-butylphenyl)-2-methylpropanal], Alt. or \*\*\*\*- anisaldehyde, menthone, 2-pentyl 1-cyclopentanone, 2-naphthalenyl-1-ethanone, 4-(1,1-dimethylpropyl)-1-cyclohexanone, alpha-ketoester given in any 1 paragraph to claims 21-23 which are a line of benzylacetone, saturation, or an unsaturation or C<sub>6</sub> of a branch – C<sub>13</sub>-aldehyde.

[Claim 25]An aroma compound containing an olefin functional group to which R' \* in formula (III) is derived, alpha-ketoester given in any 1 paragraph to claims 21-24 which

is linalool, a myrcene, myrcenol, 1,3,5-undecatrien, a 9-decene 1-oar, or allyl heptanoate.

[The amendment 2]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0001

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[0001]

The technical field and advanced technology with which an invention belongs  
This invention relates to the perfume industrial field. This can make said aroma alcohol emit about the aroma composition or aromatizing products containing the aliphatic series of aroma alcohol which defines especially this invention below, or the kind of aromatic ketoester in the case of exposure, especially daylight exposure. This invention is a precursor of aroma aldehyde and ketone, and relates also to alpha-ketoester of alcohol which is defined as the following which can make this aroma ketone or aldehyde emit in the case of exposure, especially daylight exposure. The aforementioned alpha-ketoester can contain further the alkyl group derived from the aroma molecule which may contain various substituents in an alpha position and, to which the alkyl group has an olefin unsaturation in it to a keto group. An unsaturation molecule and/or aldehyde, or ketone is emitted in exposure of alpha-ketoester, especially the case of daylight exposure.

Some compounds of this invention, i.e., a part of 2-benzoyl benzoate ester, and a part of alpha-ketoester are publicly known as a photosensitive compound. Therefore, in the advanced technology, 2-benzoyl benzoate ester is used as a protective group for alcohol in organic synthesis, Making the alcohol which exists in the ester functional group by a subsequent photolysis emit is suggested (J. Org. Chem. 1996 besides Porter, 61, and 9455-9461 reference). Authors draw an experiment with different alcohol, and they are geranyl 2-benzoyl benzoate ( $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5$ ).

= Desorption of the geraniol from H is indicated. To S. Hu and D. C. Neckers, J. Org. Chem. 1997, 62, 6820-6826, G. A. Kraus and Y. Wu, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, and 8705-8707. Some alpha-ketoester derivatives are indicated within the limits of photolysis research. On the other hand, it is publicly known that a part of pyruvate ester is active ingredients which enable removal of the smell of the type of amine and mercaptan (Patent Abstracts of Japan, 1994, 18, 410). or [ however, / that use of said ester in perfume industry which an aroma delivery system chips long time, enables discharge of aroma alcohol in the advanced technology, and provides a sustained-release aroma effect by extension is not indicated ] -- or it is not suggested.

[Amendment 3]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0017

[Method of Amendment]Deletion

[Amendment 4]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0136

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[0136]

[External Character 17]

B.p. 54°C/0.1-150 Pa.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 5); 375 (sh, 10); 366 (sh, 15); 350 (sh, 20); 337 (20); 285 (sh, 7).

IR (ストレート): 2982w, 2930m, 2854m, 1722s, 1449m, 1366w, 1272m, 1229m, 1184w, 1140m, 1112w, 1081m, 1066s, 1014m, 991m, 923w, 894w, 855w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.32 (q, J = 7.1, 2 H); 3.1-2.97 (m, 1 H); 1.97-1.85 (m, 2 H); 1.85-1.74 (m, 2 H); 1.74-1.64 (m, 1 H); 1.45-1.13 (m, 5 H); 1.37 (t, J = 7.1, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.65 (s); 162.03 (s); 62.19 (t); 46.29 (d); 27.51 (t); 25.73 (t); 25.32 (t); 14.06 (q).

MS (EI): 184 (M<sup>+</sup>, 2); 112 (3); 111 (33); 110 (3); 84 (6); 83 (100); 81 (3); 79 (2); 77 (1); 68 (1); 67 (5); 65 (1); 56 (3); 55 (54); 54 (5); 53 (5); 51 (1); 43 (2); 42 (3); 41 (23); 40 (2); 39 (12); 30 (1); 29 (20); 28 (3); 27 (13); 26 (1).

[Amendment 5]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0138

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0138]

[External Character 18]

B.p. 130°C/10 Pa.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 5); 384 (sh, 8); 375 (sh, 14); 366 (sh, 17); 358 (sh, 20);  
350 (sh, 22); 336 (24).

IR (ストレート): 2926m, 2853m, 1743m, 1721s, 1670w, 1449m, 1376m, 1341w, 1331w,  
1309w, 1273m, 1267m, 1227m, 1183w, 1139m, 1111w, 1080m, 1063s, 1027w,  
993s, 915m, 895w, 830w, 805w, 787w, 739w, 729w, 718w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.45-5.35 (m, 1 H); 5.12-5.03 (m, 1 H); 4.76 (d, J =  
7.1, 2 H); 3.09-2.95 (m, 1 H); 2.17-1.98 (m, 4 H); 1.98-1.85 (m, 2 H); 1.84-1.75  
(m, 2 H); 1.74 (s, 3 H); 1.73-1.62 (m, 1 H); 1.68 (s, 3 H); 1.60 (s, 3 H); 1.43-  
1.14 (m, 5 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.70 (s); 162.08 (s); 143.97 (s); 131.97 (s);  
123.59 (d); 117.16 (d); 62.90 (t); 46.38 (d); 39.55 (t); 27.49 (t); 26.23 (t); 25.73  
(t); 25.67 (q); 25.31 (t); 17.69 (q); 16.58 (q).

MS (EI): 292 (M<sup>+</sup>, 1); 205 (1); 179 (1); 138 (3); 137 (24); 136 (4); 135 (3); 123 (1);  
122 (1); 121 (2); 112 (1); 111 (9); 107 (2); 105 (1); 96 (1); 95 (9); 94 (1); 93  
(9); 92 (2); 91 (3); 84 (4); 83 (54); 82 (4); 81 (55); 80 (2); 79 (4); 77 (3); 70 (6);  
69 (100); 68 (12); 67 (12); 65 (1); 56 (1); 55 (24); 54(2); 53 (6); 43 (2); 42 (2);  
41 (25); 40 (1); 39 (5); 29 (2); 27 (2).

[Amendment 6]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0140

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0140]

[External Character 19]

B.p. 118-126°C/20 Pa.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 4); 382 (sh, 8); 376 (sh, 11); 367 (sh, 14); 358 (sh, 17);  
350 (sh, 19); 336 (19); 314 (sh, 17); 302 (sh, 15).

IR (ストレート): 2924s, 2852m, 1745m, 1723s, 1466m, 1450m, 1377w, 1330w, 1310w,  
1290w, 1274m, 1229m, 1183w, 1139m, 1117w, 1082m, 1065m, 1028w, 995m,  
929w, 895w, 867w, 802w, 785w, 720m, 662w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.24 (*t*, *J* = 6.7, 2 H); 3.07-2.96 (*m*, 1 H); 1.98-1.85  
(*m*, 2 H); 1.85-1.60 (*m*, 5 H); 1.44-1.14 (*m*, 19 H); 0.88 (*t*, *J* = 6.9, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.70 (*s*); 162.22 (*s*); 66.27 (*t*); 46.37 (*d*); 31.90  
(*t*); 29.51 (*t*); 29.49 (*t*); 29.30 (*t*); 29.17 (*t*); 28.42 (*t*); 27.48 (*t*); 25.80 (*t*); 25.74  
(*t*); 25.32 (*t*); 22.69 (*t*); 14.11 (*q*).

MS (EI): 296 (M<sup>+</sup>, 2); 185 (1); 158 (1); 156 (1); 112 (7); 111 (88); 110 (3); 85 (2);  
84 (7); 83 (100); 81 (1); 79 (1); 71 82; 70 (1); 69 (2); 68 (1); 67 (3); 57 (5); 56  
(3); 55 (23); 54 (1); 53 (1); 43 (7); 42 (2); 41 (10); 39 (2); 29 (2); 27 (1).

[The amendment 7]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0146

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0146]

[External Character 22]

B.p. 122°C/33 Pa.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 5); 383 (sh, 8); 375 (sh, 12); 366 (sh, 16); 360 (sh, 18); 351 (sh, 20); 337 (22).

IR (ストレート): 2949m, 2928m, 2854m, 1717s, 1450m, 1387w, 1370m, 1332w, 1311w, 1274m, 1230m, 1181w, 1139m, 1111w, 1081m, 1064m, 1037w, 1027w, 1006w, 995s, 980m, 951m, 912m, 894m, 869w, 844m, 802w, 787w, 717m.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.83 (*td*, *J* = 10.9, 4.36, 1 H); 3.05-2.94 (*m*, 1 H); 2.08-1.99 (*m*, 1 H); 1.96-1.62 (*m*, 8 H); 1.59-1.45 (*m*, 2 H); 1.44-0.99 (*m*, 7 H); 0.93 (*d*, *J* = 6.7, 3 H); 0.90 (*d*, *J* = 7.1, 3 H); 0.77 (*d*, *J* = 7.1, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 198.09 (*s*); 162.16 (*s*); 76.71 (*d*); 46.79 (*d*); 46.32 (*d*); 40.49 (*t*); 34.10 (*t*); 31.50 (*d*); 27.37 (*t*); 26.25 (*d*); 25.76 (*t*); 25.32 (*t*); 25.26 (*t*); 23.38 (*t*); 21.95 (*q*); 20.67 (*q*); 16.17 (*q*).

MS (EI): 294 (M<sup>+</sup>, 1); 250 (1); 167 (1); 154 (4); 140 (4); 139 (33); 138 (8); 137 (1); 123 (2); 112 (1); 111 (9); 110 (1); 109 (1); 98 (1); 97 (16); 96 (1); 95 (5); 84 (7); 83 (100); 82 (2); 81 (12); 80 (1); 79 (2); 71 (3); 70 (1); 69 (19); 68 (1); 67 (5); 57 (13); 56 (2); 55 (33); 54 (2); 53 (2); 43 (5); 42 (1); 41 (11); 39 (2); 29 (2); 27 (1).

[Amendment 8]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0154

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0154]

[External Character 26]

B.p. 42°C/10 Pa.

UV/Vis (ヘキサン): 389 (sh, 3); 371 (sh, 9); 359 (sh, 13); 345 (sh, 15); 336 (15).

IR (ストレート): 3483w, 2956m, 2869m, 1723s, 1684m, 1469w, 1449m, 1399w, 1372w, 1318w, 1296m, 1254s, 1194m, 1159m, 1140m, 1091s, 1043s, 1029s, 952m, 906m, 858m, 780m, 708w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.32 (*q*, *J* = 7.1, 2 H); 3.56-3.44 (*m*, 1 H); 1.98-1.75 (*m*, 4 H); 1.75-1.57 (*m*, 4 H); 1.37 (*t*, *J* = 7.1, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 196.73 (*s*); 161.98 (*s*); 62.24 (*t*); 47.42 (*d*); 28.32 (*t*); 26.05 (*t*); 14.05 (*q*).

MS (EI): 170 (M<sup>+</sup>, 5); 114 (1); 101 (1); 98 (4); 97 (48); 96 (4); 95 (1); 70 (6); 69 (100); 68 (3); 67 (6); 66 (1); 65 (1); 55 (4); 54 (1); 53 (2); 51 (1); 43 (1); 42 (2); 41 (22); 40 (2); 39 (7); 29 (5); 28 (1); 27 (4).

[Amendment 9]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0156

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0156]

[External Character 27]

UV/Vis (ヘキサン): 389 (sh, 4); 366 (sh, 12); 345 (sh, 17); 336 (17).

IR (ストレート): 3493w, 2957m, 2916m, 2869m, 1798w, 1724s, 1687m, 1451m, 1377m, 1354w, 1259m, 1190m, 1164m, 1144m, 1091m, 1047m, 1027m, 984w, 945m, 829m, 782w, 739w, 717w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.13-5.03 (m, 1 H); 4.40-4.20 (m, 2 H); 3.54-3.42 (m, 1 H); 2.10-1.71 (m, 7 H); 1.71-1.45 (m, 6 H); 1.68 (s, 3 H); 1.60 (s, 3 H); 1.43-1.30 (m, 1 H); 1.29-1.13 (m, 1 H); 0.94 (d, J = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 196.66 (s); 162.11 (s); 131.51 (s); 124.40 (d); 64.75 (t); 47.48 (d); 36.90 (t); 35.22 (t); 29.40 (d); 28.27 (t); 26.05 (t); 25.71 (q); 25.35 (t); 19.35 (q); 17.66 (q).

MS (EI): 280 (M<sup>+</sup>, 1); 262 (2); 252 (1); 184 (1); 183 (6); 165 (1); 155 (3); 144 (2); 142 (1); 139 (2); 138 (20); 137 (6); 126 (1); 125 (1); 124 (2); 123 (22); 121 (1); 111 (1); 110 (2); 109 (9); 98 (3); 97 (39); 96 (7); 95 (21); 94 (2); 83 (6); 82 (15); 81 (23); 80 (2); 79 (1); 70 (7); 69 (100); 68 (5); 67 (9); 65 (1); 57 (2); 56 (2); 55 (10); 54 (1); 53 (3); 43 (2); 42 (2); 41 (25); 40 (1); 39 (4); 29 (2); 27 (2).

[The amendment 10]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0158

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0158]

[External Character 28]

B.p. 82°C/20 Pa.

UV/Vis (ヘキサン): 393 (sh, 5); 382 (sh, 9); 374 (sh, 13); 364 (sh, 17); 357 (sh, 19); 350 (sh, 21); 335 (23).

IR (ストレート): 2966m, 2929m, 2878m, 1746m, 1723s, 1670w, 1454m, 1377m, 1338w, 1274m, 1244m, 1163m, 1107w, 1085w, 1039s, 999m, 959m, 913m, 827w, 796w, 772w, 742w, 705w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.46-5.35 (m, 1 H); 5.14-5.04 (m, 2 H); 4.77 (d, J = 7.1, 2 H); 3.20-3.07 (m, 1 H); 2.20-2.00 (m, 4 H); 1.83-1.66 (m, 1 H); 1.74 (s, 3 H); 1.68 (s, 3 H); 1.60 (s, 3 H); 1.52-1.36 (m, 1 H); 1.13 (d, J = 7.1, 3 H); 0.92 (t, J = 7.5, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 198.29 (s); 162.10 (s); 144.01 (s); 131.97 (s); 123.58 (d); 117.13 (d); 62.94 (t); 43.66 (d); 39.53 (t); 26.22 (t); 25.66 (q); 24.92 (t); 17.69 (q); 16.57 (q); 14.46 (q); 11.35 (q).

MS (EI): 266 (M<sup>+</sup>, 1); 181 (1); 179 (1); 153 (1); 138 (3); 137 (28); 136 (6); 135 (5); 123 (1); 122 (1); 121 (2); 109 (1); 107 (2); 96 (2); 95 (10); 94 (2); 93 (6); 92 (2); 91 (3); 85 (9); 83 (1); 82 (4); 81 (52); 80 (2); 79 (3); 78 (1); 77 (3); 71 (1); 70 (6); 69 (100); 68 (12); 67 (12); 66 (1); 65 (2); 58 (2); 57 (30); 56 (1); 55 (5); 54 (1); 53 (6); 51 (1); 43 (1); 42 (2); 41 (26); 40 (2); 39 (5); 29 (5); 28 (1); 27 (2).

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号  
特表2002-516264  
(P2002-516264A)

(43)公表日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ド(参考)
C 0 7 C 69/76		C 0 7 C 69/76	A 4 H 0 0 3
A 6 1 K 7/46	3 0 1	A 6 1 K 7/46	3 0 1 4 H 0 0 6
C 0 7 C 69/716		C 0 7 C 69/716	Z 4 H 0 5 9
69/738		69/738	Z
C 1 1 B 9/00		C 1 1 B 9/00	V
	審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 108 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2000-550451(P2000-550451)
(86) (22)出願日	平成11年5月17日(1999.5.17)
(85)翻訳文提出日	平成12年11月28日(2000.11.28)
(86)国際出願番号	PCT/IB99/00890
(87)国際公開番号	WO99/60990
(87)国際公開日	平成11年12月2日(1999.12.2)
(31)優先権主張番号	09/085, 593
(32)優先日	平成10年5月28日(1998.5.28)
(33)優先権主張国	米国(US)
(81)指定国	E P (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, CA, CN, ID, IN, JP, MX, PL, TR, ZA

(71)出願人	ファイルメンツヒ ソシエテ アノニム FIRMENICHT SA スイス国 ジュネーヴ 8 ルート デ ジュネ 1
(72)発明者	ジャナ ピーカ アメリカ合衆国 ニュージャージー ブリ ンストン イーウィング ストリート 478
(72)発明者	アンドレアス ヘルマン スイス国 ジュネーヴ リュ アンリ ク リストイネ 5
(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 2-ベンゾイルベンゾエート、2-アルカノイルベンゾエート又は $\alpha$ -ケトエステルを用いる香料中の芳香化合物の徐放

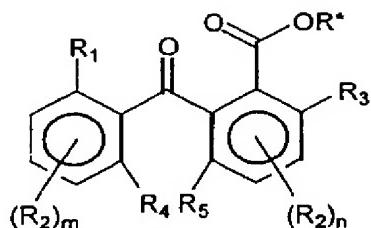
## (57)【要約】

本発明は、露光の際に芳香アルコールを放出する芳香送達システムに関する。このシステムは、明細書中に記載したような種々の置換基R<sub>1</sub>からR<sub>n</sub>及び芳香アルコールR<sup>\*</sup>OHの有機部分である置換基R<sup>\*</sup>から成ってよい、一般式(I)又は(I I)の2-ベンゾイルベンゾエートから成る。本発明はもう一つの態様で、芳香アルデヒド又はケトン及び/又はオレフィン官能基を含有する芳香化合物を放出させる芳香送達システムを記載する。このシステムは、式中R'<sup>\*</sup>及びR''<sup>\*</sup>が明細書中に記載したようなものを表わす式(I I I)の $\alpha$ -ケトエステルから成るが、これは通常R''<sup>\*</sup>の場合には、 $\alpha$ -ケト官能基に対して $\gamma$ 位に引抜き可能な水素を有し、かつオレフィン官能基を含有する芳香化合物が誘導される部分を有するアルキル基であり、R''<sup>\*</sup>の場合には芳香アルデヒド又はケトンが誘導されるR''<sup>\*</sup>OHからの第一又は第二アルコールの有機部分である。

## 【特許請求の範囲】

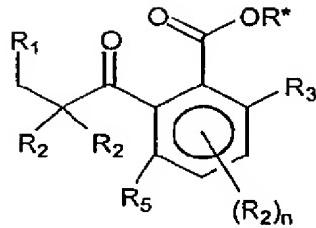
## 【請求項1】 式

## 【化1】



(I)

又は

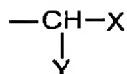


(II)

[式中、

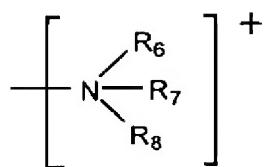
R<sub>1</sub> は、水素又は式

## 【化2】



(式中、X及びYは、同一又は異なるものであってよく、相互に無関係に、水素、線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>—アルキル又はアルコキシ基、置換されていてもよいフェニル基、C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>—オレフィン基、アルコール基、CO<sub>2</sub>M基、—NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>基又は式

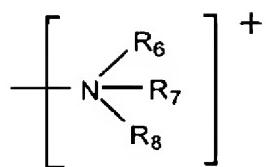
## 【化3】



の基を表わす)の基を表わし、

R<sub>2</sub> は、R<sub>1</sub> と同一又は異なるものであってよく、水素、線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>—アルキル又はアルコキシ基、置換されていてもよいフェニル基、C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>—オレフィン基、アルコール基、CO<sub>2</sub>M基、—NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>基又は式

## 【化4】



の基又はポリアルコール又はポリエーテル基を表わし、

$R_3$  は、水素、線状又は枝分れの  $C_1 \sim C_4$  —アルキル又はアルコキシ基、  $O H$  基又は  $N H_2$  基を表わし、

$R_4$  及び  $R_5$  は、別々に、  $R_1$  で前記したものを表わし、  $R_1$  と同一又は異なるものであってよく又は相互に異なるものであってよく又は

$R_4$  及び  $R_5$  は一緒にになって 2 個の芳香族環の間の架橋基（この架橋基はメチレン又はケト基であってよい）を形成し、

$m$  は、0 ~ 3 の整数であり、  $n$  は 0 ~ 2 の整数であり、

$R_6$  及び  $R_7$  は、別々に、各々水素、  $C_1 \sim C_4$  —アルキル基、  $C_1 \sim C_{12}$  —アルキル鎖を有するアルコール基又はフェニル基を表わすか又は  $R_6$  及び  $R_7$  が窒素原子と一緒にになって、別のヘテロ原子を含有しうる 5 員又は 6 員環を形成し、

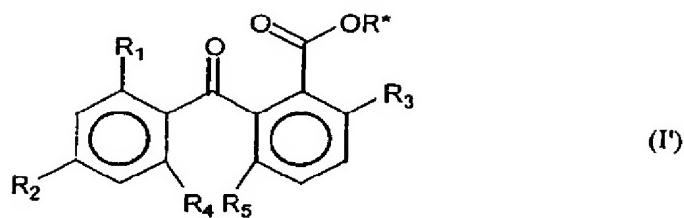
$R_8$  は水素、  $C_1 \sim C_4$  —アルキル基、  $C_1 \sim C_{12}$  —アルキル鎖を有するアルコール基又はフェニル基を表わし、

$M$  は、水素又はアルカリ金属を表わし、

$R^*$  は、第一又は第二芳香アルコール  $R^* O H$  から誘導される有機部分である] の 2 —ベンゾイルベンゾエートの芳香成分としての使用。

【請求項 2】 2 —ベンゾイルベンゾエートが、式

## 【化5】



[式中、

R<sub>1</sub> は、第二炭化水素基を含有する枝分れのC<sub>3</sub>～C<sub>4</sub>－アルキル基であり、

R<sub>2</sub> は、枝分れのC<sub>3</sub>～C<sub>4</sub>－アルキル基であり、かつR<sub>1</sub> と同一であり、

R<sub>3</sub> は、水素又は線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>－アルキル基であり、

R<sub>4</sub> は、水素又は線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>－アルキル基であり、

R<sub>5</sub> は、水素又は線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>－アルキル基であり、

R<sup>\*</sup> は、第一又は第二芳香アルコールR<sup>\*</sup>OHから誘導される有機部分である】  
である、請求項1に記載の使用。

【請求項3】 R<sub>1</sub> がイソプロピル基である、請求項1又は2に記載の使用  
。

【請求項4】 R<sup>\*</sup> が誘導される芳香アルコールR<sup>\*</sup>OHがゲラニオール、  
(E)－3, 3－ジメチル－5－(2', 2', 3'－トリメチル－3'－シクロペンテン－1'－イル)－4－ペンテン－2－オール又はフェネチロールであ  
る、請求項1から3までのいずれか1項に記載の使用。

【請求項5】 2－ベンゾイルベンゾエートが、ゲラニル2－ベンゾイルベ  
ンゾエート、ゲラニル2－(2'－イソプロピルベンジル)ベンゾエート、ゲラ  
ニル2－(2', 4'－ジイソプロピルベンゾイル)ベンゾエート又は(E)－  
3, 3－ジメチル－5－(2', 2', 3'－トリメチル－3'－シクロペンテ  
ン－1'－イル)－4－ペンテン－1－イル2－(2', 4'－ジイソープロピ  
ルベンゾイル)ベンゾエートである、請求項1に記載の使用。

【請求項6】 前記2－ベンゾイルベンゾエートに、第一又は第二脂肪族ア  
ルコール、芳香族アルコール、ジオール及びポリオール、ケトン、エステル、ア  
ルキル－置換芳香族化合物、エーテル、アミノアルコール及び線状及び枝分れ炭  
化水素から成る群から選択した溶剤（ただし、この溶剤はエチルより高級の線状

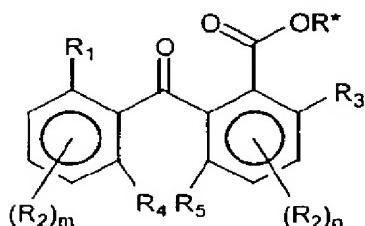
アルキル基又は枝分れ第二アルキル基を含有する)である水素ラジカル源を加える、請求項1から5までのいずれか1項に記載の使用。

**【請求項7】** 溶剤が、イソプロパノール、1-ドデカノール、2-トリデセノール、ブタノール又はアミルアルコールである、請求項6に記載の使用。

**【請求項8】** 請求項1から7までのいずれか1項に記載のベンジルベンゾエートの照射の際の芳香アルコールR<sup>\*</sup>OHの送達用のシステムとしての使用。

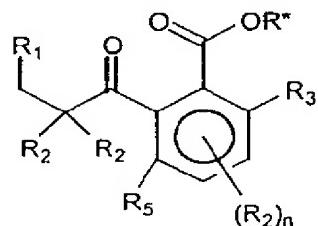
**【請求項9】** 式

**【化6】**



(I)

又は

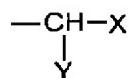


(II)

[式中、

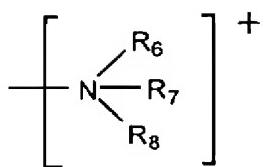
R<sub>1</sub> は、水素又は式

**【化7】**



(式中、X及びYは、同一又は異なるものであつてよく、相互に無関係に、水素、線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>—アルキル又はアルコキシ基、置換されていてもよいフェニル基、C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>—オレフィン基、アルコール基、CO<sub>2</sub>M基、—NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>基又は式

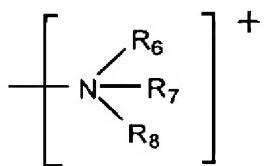
**【化8】**



の基を表わす) の基を表わし、

$R_2$  は、  $R_1$  と同一又は異なるものであってよく、水素、線状又は枝分れの  $C_1 \sim C_{12}$  —アルキル又はアルコキシ基、置換されていてもよいフェニル基、  $C_2 \sim C_{12}$  —オレフィン基、アルコール基、  $C O_2 M$  基、  $-N R_6 R_7$  基又は式

### 【化9】



の基又はポリアルコール又はポリエーテル基を表わし、

$R_3$  は、水素、線状又は枝分れの  $C_1 \sim C_4$  —アルキル又はアルコキシ基、  $O H$  基又は  $N H_2$  基を表わし、

$R_4$  及び  $R_5$  は、別々に、  $R_1$  で前記したものを表わし、  $R_1$  と同一又は異なるものであってよく又は相互に異なるものであってよく又は

$R_4$  及び  $R_5$  は、一緒になって2個の芳香族環の間の架橋基（この架橋基はメチレン又はケト基であってよい）を形成し、

$m$  は、  $0 \sim 3$  の整数であり、  $n$  は  $0 \sim 2$  の整数であり、

$R_6$  及び  $R_7$  は、別々に、各々水素、  $C_1 \sim C_4$  —アルキル基、  $C_1 \sim C_{12}$  —アルキル鎖を有するアルコール基又はフェニル基を表わすか、又は  $R_6$  及び  $R_7$  は窒素原子と一緒にになって、別のヘテロ原子を含有しうる5員又は6員環を形成し、

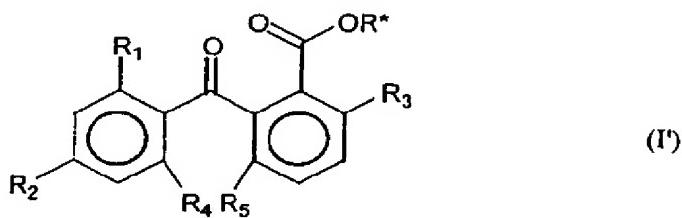
$R_8$  は、水素、  $C_1 \sim C_4$  —アルキル基、  $C_1 \sim C_{12}$  —アルキル鎖を有するアルコール基又はフェニル基を表わし、

Mは、水素又はアルカリ金属を表わし、

R<sup>\*</sup>は、第一又は第二芳香アルコールR<sup>\*</sup>OHから誘導される有機部分である]の2-ベンゾイルベンゾエート、ただし、ゲラニル2-ベンゾイルベンゾエートは除く。

**【請求項10】 式**

**【化10】**



[式中、

R<sub>1</sub>は、第二炭化水素基を含有する枝分れのC<sub>3</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、

R<sub>2</sub>は、枝分れのC<sub>3</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、かつR<sub>1</sub>と同一であり、

R<sub>3</sub>は、水素又は線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、

R<sub>4</sub>は、水素又は線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、

R<sub>5</sub>は、水素又は線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、

R<sup>\*</sup>は、第一又は第二芳香アルコールR<sup>\*</sup>OHから誘導される有機部分である]

である、請求項9に記載の化合物。

**【請求項11】** R<sub>1</sub>がイソプロピル基である、請求項9又は10に記載の化合物。

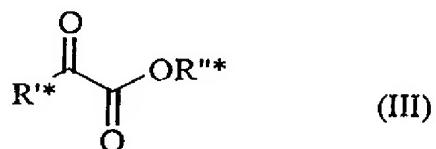
**【請求項12】** R<sup>\*</sup>が誘導される芳香アルコールR<sup>\*</sup>OHが、ゲラニオール、(E)-3,3-ジメチル-5-(2',2',3'-トリメチル-3'-シクロペンテン-1'-イル)-4-ペンテン-2-オール又はフェネチロールである、請求項9から11までのいずれか1項に記載の化合物。

**【請求項13】** ゲラニル2-(2'-イソプロピルベンゾイル)ベンゾエート、ゲラニル2-(2',4'-ジイソプロピルベンゾイル)ベンゾエート又は(E)-3,3-ジメチル-5-(2',2',3'-トリメチル-3'-シクロペンテン-1'-イル)-4-ペンテン-1-イル2-(2',4'-ジイ

ソプロピルーベンゾイル) ベンゾエートである、請求項9に記載の化合物。

【請求項14】 第一又は第二アルコール $R''^*$ OHから誘導される芳香アルデヒド又はケトンの、又はオレフィン官能基を含有し、有機基 $R'^*$ から誘導される芳香化合物の、又はその両方の、式

【化11】



〔式中、

$R'^*$  は、水素又は線状又は枝分れの、非置換又は置換の $C_1 \sim C_{35}$  のアルキル基又はアルキレン基、非置換又は置換の $C_3 \sim C_6$  のシクロアルキル基、非置換又は置換のフェニル基（ここで前記アルキル、アルキレン、シクロアルキル及びフェニル基は、 $\alpha$ -ケト基と直接結合してなくかつ酸素、窒素、燐及び硫黄から成る群から選択した、ヘテロ原子1個又は数個を包含してよい）であるか、又は

$R'^*$  は、オレフィン官能基を含有する前記芳香化合物が前記 $\gamma$ -水素原子の引抜き後に除去されるように、 $\alpha$ -ケト官能性に対して $\gamma$ 位に引抜き可能な水素を有しつつオレフィン官能基を含有する芳香化合物が誘導される部分から成る、非置換又は置換の、線状又は枝分れアルキル基であり；

$R''^*$  は、水素又はメチル、エチル又は $t$ -ブチル基又は芳香アルデヒド又はケトンが誘導される第一又は第二アルコール $R''^*$ OHの有機部分であり、ここで基 $R'^*$ 及び $R''^*$ の少なくとも1個は芳香化合物から誘導された基である]の $\alpha$ -ケトエステルの、照射の際の送達用のシステムとしての使用。

【請求項15】  $R''^*$  が、芳香アルデヒド又はケトンが誘導される第一又は第二アルコールの有機部分であり、 $R'^*$  が置換又は非置換のフェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基又は $n$ -ブチル基を除く線状又は枝分れの $C_1 \sim C_4$  -アルキル基である、請求項14に記載の使用。

【請求項16】  $R'^*$  がフェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル

基、メチル基、エチル基又はイソプロピル基である、請求項1～5に記載の使用。

**【請求項17】** 有機部分R<sup>”\*</sup>が式(III)で定義されるようなα-ケトエステル中に存在する第一又は第二アルコールが誘導される、芳香アルデヒド又はケトンは、シトロネラール、シトラール、ヒドロキシシトロネラール、メチルジヒドロジャスモネット、4-(4-ヒドロキシ-1-フェニル)-2-ブタノン、[3-(4-t-ブチルフェニル)-2-メチルプロパナール]、オルト-又はパラ-アニスアルデヒド、メントン、2-ペンチル-1-シクロペントノン、2-ナフタレニル-1-エタノン、4-(1,1-ジメチルプロピル)-1-シクロヘキサン、ベンジルアセトン又は飽和又は不飽和の、線状又は枝分れのC<sub>6</sub>～C<sub>13</sub>-アルデヒドである、請求項1～4から1～6までのいずれか1項に記載の使用。

**【請求項18】** 式(III)中のR'<sup>\*</sup>が誘導されるオレフィン官能基を含有する芳香化合物が、リナロール、ミルセン、ミルセノール、1,3,5-ウンデカトリエン、9-デセン-1-オール又はアリルヘプタノエートである、請求項1～4から1～7までのいずれか1項に記載の使用。

**【請求項19】** デシル2-オキソプロパノエート、(Z)-3-ヘキセニル2-オキソプロパノエート及び2-エチル-3-メチルブチル2-オキソプロパノエートを除くという条件で、請求項1～4から1～8までのいずれか1項に記載のα-ケトエステルの芳香成分としての使用。

**【請求項20】** 請求項1から8及び1～4から1～9までのいずれか1項に記載の使用により得られる、芳香組成物又は賦香製品。

**【請求項21】** 香水又はコロン、バス又はシャワージェル、ヘアケア製品、化粧品、ボディーデオドラント、固体又は液体空気清浄剤、洗浄剤又は織物柔軟剤又は家庭用品の形の請求項20に記載の芳香組成物又は賦香製品。

**【請求項22】** 粉末、液体又は錠剤の形の、万能クリーナー又は万能家庭用クリーナー、窓用クリーナー、家具みがき剤、織物コンディショナー、柔軟剤又は洗剤、シャンプー、ヘアコンディショナー、リープインヘアコンディショナー又はヘアスプレーの形の、請求項21に記載の賦香製品。

**【請求項23】** 式

## 【化12】



[式中、

$R'$ <sup>\*</sup> は、線状又は枝分れの、非置換又は置換の  $C_1 \sim C_{35}$  -アルキル基又はアルキレン基、非置換又は置換の  $C_3 \sim C_8$  -シクロアルキル基、置換されたフェニル基（ここで前記アルキル、アルキレン、シクロアルキル及びフェニル基は、 $\alpha$ -ケト基と直接結合してなくかつ酸素、窒素、燐及び硫黄から成る群から選択した、ヘテロ原子1個又は数個を包含してよい）であるか、又は

$R'$ <sup>\*</sup> は、オレフィン官能基を含有する前記芳香化合物が前記  $\gamma$ -水素原子の引抜き後に除去されるように、 $\alpha$ -ケト官能基に対して  $\gamma$  位に引抜き可能な水素を有しつつオレフィン官能基を含有する芳香化合物が誘導される部分から成る、非置換又は置換の、線状又は枝分れのアルキル基であり；

$R''$ <sup>\*</sup> は、水素又はメチル、エチル又は  $t$ -ブチル基又は芳香アルデヒド又はケトンが誘導される第一又は第二アルコールの有機部分であり、ここで、基  $R'$ <sup>\*</sup> 及び  $R''$ <sup>\*</sup> の少なくとも1個は芳香化合物から誘導された基であり、

ただし、 $R'$ <sup>\*</sup> はメチル基ではなく、

$R''$ <sup>\*</sup> はメチル又はベンジル基ではなくかつ

(-) - (1S, 1R) 1, 7, 7-トリメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタ-2-イル (4-メチルフェニル) オキソアセテート及びヘキシリ (シクロヘキシリ) オキソアセテートは除く] の  $\alpha$ -ケトエスティル。

【請求項24】  $R''$ <sup>\*</sup> が、芳香アルデヒド又はケトンが誘導される第一又は第二アルコールの有機部分であり、 $R'$ <sup>\*</sup> が、シクロヘキシリ基、シクロペンチル基又は  $n$ -ブチル基を除く線状又は枝分れの  $C_1 \sim C_4$  -アルキル基である、請求項23に記載の  $\alpha$ -ケトエスティル。

【請求項25】 アルキル基が、メチル基、エチル基又はイソプロピル基である、請求項24に記載の  $\alpha$ -ケトエスティル。

【請求項26】 有機部分R<sup>''</sup><sup>\*</sup>が式(III)で定義されるようなα-ケトエステル中に存在する第一又は第二アルコールが誘導される、芳香アルデヒド又はケトンは、シトロネラール、シトラール、ヒドロキシシトロネラール、メチルジヒドロジャスモネット、4-(4-ヒドロキシ-1-フェニル)-2-ブタノン、[3-(4-t-ブチルフェニル)-2-メチルプロパナール]、オルト-又はパラ-アニスアルデヒド、メントン、2-ペンチル-1-シクロペンタノン、2-ナフタレニル-1-エタノン、4-(1,1-ジメチルプロピル)-1-シクロヘキサン、ベンジルアセトン又は飽和又は不飽和の、線状又は枝分れのC<sub>6</sub>～C<sub>13</sub>-アルデヒドである、請求項23から25までのいずれか1項に記載のα-ケトエステル。

【請求項27】 式(III)中のR'<sup>\*</sup>が誘導されるオレフィン官能基を含有する芳香化合物が、リナロール、ミルセン、ミルセノール、1,3,5-ウンデカトリエン、9-デセン-1-オール又はアリルヘプタノエートである、請求項23から26までのいずれか1項に記載のα-ケトエステル。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

#### 発明の属する技術分野及び先行技術

本発明は、香料工業分野に関する。本発明は特に、下記に定義する芳香アルコールの脂肪族又は芳香族ケトエステルの種類を含有する芳香組成物又は賦香製品に関し、これは露光、特に日光暴露の際に前記芳香アルコールを放出させることができる。本発明は、芳香アルデヒド及びケトンの先駆物質であり、かつこの芳香ケトン又はアルデヒドを露光、特に日光暴露の際に放出させることができる、下記に定義するようなアルコールの $\alpha$ -ケトエステルにも関する。前記 $\alpha$ -ケトエ斯特ルは、更に、ケト基に対して $\alpha$ 位に、種々の置換基を含有してもよく、かつそのアルキル基がオレフィン不飽和を有する芳香分子から誘導される、アルキル基を含有することができる。不飽和分子及び／又はアルデヒド又はケトンは、 $\alpha$ -ケトエ斯特ルの露光、特に日光暴露の際に放出される。

### 【0002】

香料工業で、芳香分子を例えば化学結合又は吸着のような分子間力によって“固着する”ことができかつこの芳香分子を長い時間かけて、例えば熱、酵素又は日光の作用によって放出させることができる化合物に特に关心が寄せられている。芳香分子は知覚されるためには揮発させる必要がある。良好な直接性を示す多数の芳香化合物が公知であり、即ち、それらは塗布表面に数日間残り、従ってその時間の間は知覚することができるものであるが、大多数の芳香化合物は非常に揮発性であり、それらの特徴的匂いは塗布後数時間でもはや知覚できなくなる。

### 【0003】

従って、1種又は数種の芳香化合物をコントロールしながら放出させ、長い時間にわたって所望の匂いを保持することができる香料送達システム(fragrance delivery system)を提供することが望ましい。

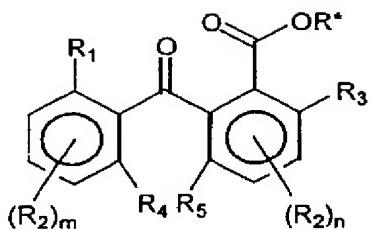
### 【0004】

#### 発明の詳細な説明

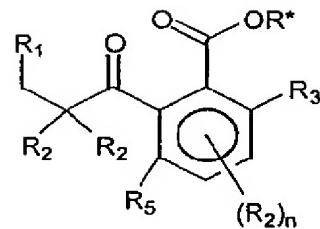
さて、芳香アルコールを露光、特に日光暴露の際に放出させることができる、芳香送達システムを見出した。本発明の目的の一つは、式

【0005】

【化13】



又は



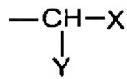
【0006】

[式中、

R<sub>1</sub> は、水素又は式

【0007】

【化14】

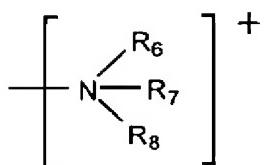


【0008】

(式中、X及びYは、同一又は異なるものであってよく、相互に無関係に、水素、線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>—アルキル又はアルコキシ基、置換されていてもよいフェニル基、C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>—オレフィン基、アルコール基、CO<sub>2</sub>M基、—NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>基又は式

【0009】

【化15】



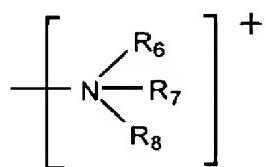
【0010】

の基を表わす) の基を表わし、

$R_2$  は、  $R_1$  と同一又は異なるものであってよく、水素、線状又は枝分れの  $C_1 \sim C_{12}$  —アルキル又はアルコキシ基、置換されていてもよいフェニル基、 $C_2 \sim C_{12}$  —オレフィン基、アルコール基、 $CO_2M$  基、 $-NR_6R_7$  基又は式

### 【0011】

#### 【化16】



### 【0012】

の基又はポリアルコール又はポリエーテル基を表わし、

$R_3$  は、水素、線状又は枝分れの  $C_1 \sim C_4$  —アルキル又はアルコキシ基、 $OH$  基又は  $NH_2$  基を表わし、

$R_4$  及び  $R_5$  は、別々に、 $R_1$  で前記したものを表わし、 $R_1$  と同一又は異なるものであってよく又は相互に異なるものであってよく又は

$R_4$  及び  $R_5$  は、一緒になって2個の芳香族環の間の架橋基（この架橋基はメチレン又はケト基であってよい）を形成し、

$m$  は、0～3の整数であり、 $n$  は0～2の整数であり、

$R_6$  及び  $R_7$  は、別々に、各々水素、 $C_1 \sim C_4$  —アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  —アルキル鎖を有するアルコール基又はフェニル基を表わすか、又は  $R_6$  及び  $R_7$  は窒素原子と一緒にになって、別のヘテロ原子を含有しうる5員又は6員環を形成し、

$R_8$  は水素、 $C_1 \sim C_4$  —アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  —アルキル鎖を有するアルコール基又はフェニル基を表わし、

$M$  は、水素又はアルカリ金属を表わし、

$R^*$  は、第一又は第二芳香アルコール  $R^*OH$  から誘導される有機部分である] の2—ベンゾイルベンゾエート及び2—アルカノイルベンゾエートから成る送達

システムである。

### 【0013】

前記定義で、芳香アルコールに言及する場合には、匂いを有するだけではなく、香料又は賦香製品の調製用の芳香成分として有用であると当業者に公知でもあるアルコールを常に意味する。有利な芳香成分が満たすべき基準は、当業者に公知であり、この基準には特に香氣ノートの独創性、安定性及び特定の価格／性能比が包含される。本発明のベンゾエートと一緒に使用することのできる芳香アルコールの非限定的例を下記に挙げる。

### 【0014】

前記から、芳香アルコール $R^*OH$ の有機部分 $R^*$ に言及する場合には、 $R^*$ は前記アルコールのヒドロカルビル基、例えば、 $R^*OH$ がゲラニオールである場合にはゲラニル基、である。

### 【0015】

本発明の芳香送達システムの利点は、式(I)のベンジルベンゾエートエステル又は式(II)のアルカノイルベンゾエートエステルが誘導される芳香アルコール $R^*OH$ を徐々に放出することができる点にある。放出は前記エステルが特に日光に暴露される際に起こる。この光からのエネルギーの吸収の際に、エステルは光反応を受け、この反応の経過中に芳香アルコールが分子から周囲に放出される。この放出はコントロール下に行われる、即ち、程度の差はある一定量のアルコール $R^*OH$ が一定の時間にわたって形成され、揮発性アルコールの場合のように非常に強烈な匂いが最初に一気にたち香り、それが急速に消えてしまうようなどはない。アルコール $R^*OH$ の放出は数日間又は数週間にわたって起こりうるので、本発明のシステムの使用は、心地よい香りではあるが、非常に揮発性でもある多くの芳香アルコール $R^*OH$ の欠点を排除する。よい例は、シトロネトール及びゲラニオールであり、これらは液体クリーナー（溶液で使用してさえ）を用いる洗浄工程中に例えばタイル及び窓の表面に塗布された際に、短い、例えば1又は2時間の間知覚することができるにすぎず、このアルコールの典型的な匂いは数時間以内に消えてしまう。塗布中のアルコールの濃度が芳香分子が知覚されうる間の時間で重要な役割を演じることは言うまでもない。

**【0016】**

本発明のシステムを用いると、芳香送達システムの2-ベンゾイルベンゾエート又は2-アルカノイルベンゾエートは、全く揮発性でないか又は殆ど揮発性でなく、それらが塗布された表面又はそれらが配合された溶液中にそのまま残り、露光の際にのみ芳香アルコール $R^*OH$ が放出されるので、アルコール $R^*OH$ の典型的匂いが実質的に長い時間にわたって知覚される。この反応により、特に芳香送達システムの量又は濃度、露光時間、その強度及びその波長に応じて、数日又は数週間にわたって、知覚可能な量のアルコールを供給することができるることは明らかである。

**【0017】**

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び $R_5$  の位置に種々の置換基を有することができる前記式(I)の2-ベンゾイルベンゾエートエステルは感光性化合物として公知である。これらのエステルを有機合成でアルコールの保護基として使用し、次いで光分解によりエステル官能基中に存在するアルコールを放出させることが提案された(Porterその他著, J. Org. Chem. 1996, 61, 9455~9461参照)。これらの著者は異なるアルコールを用いる実験を行い、ゲラニル2-ベンゾイルベンゾエート ( $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$ ) からのゲラニオールの放出について記載している。しかし前記エステルを、長い時間にわたって芳香アルコールを放出させることができ、従って徐放性芳香効果をもたらす芳香送達システムとして香料工業において使用することは記載又は提案されてない。

**【0018】**

前記式(I)中芳香アルコール $R^*OH$ を誘導する基 $R^*$ として、通常当業者に公知の任意の芳香アルコールから誘導される基を使用することができる。第一及び第二アルコールが、日光に暴露される際に遊離されるので、本発明で有利であると実証された。

**【0019】**

本発明で2-ベンゾイルベンゾエートエステルの形で使用することができるアルコールの非限定的例として、アニスアルコール、シンナミルアルコール、フェニチルアルコール、9-デセン-1-オール、フェネチロール、シトロネロール

、3-メチル-5-フェニル-1-ベンタノール（製造元：Firmenich SA、ジュネーブ、スイス）、Mayol<sup>(R)</sup>（7-p-メンタン-1-オール；製造元：Firmenich SA、ジュネーブ、スイス）、ゲラニオール（3,7-ジメチル-2,6-オクタジエン-1-オール）、（Z）-3-ヘキセン-1-オール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、5-エチル-2-ノナノール、2,6-ノナジエン-1-オール、ボルネオール、1-オクテン-3-オール、シクロメチルシトロネロール、デカノール、ジヒドロオイゲノール、8-p-メンタノール、3,7-ジメチル-1-オクタノール、ドデカノール、オイゲノール、イソオイゲノール、Tarrago<sup>(R)</sup>（2-メトキシー-4-プロピル-1-シクロヘキサノール；製造元：Firmenich SA、ジュネーブ、スイス）、Polysantol<sup>(R)</sup>〔(E)-3,3-ジメチル-5-（2',2',3'）トリメチル-3'-シクロペンテン-1'-イル〕-4-ペンテン-2-オール；製造元：Firmenich SA、ジュネーブ、スイス〕及びLimbanol<sup>(R)</sup>〔1-（2',2',3',6'）テトラメチルシクロヘキシー-1-イル〕-3-ヘキサノール；製造元：Firmenich SA、ジュネーブ、スイス〕が挙げられる。

### 【0020】

しかし、本発明の方法は完全に一般的であり、当業者が当業界で通常の知識により、達成が望まれる嗅覚効果の官能基としてかつ選択することができるその他の多数のアルコールにも関することは極めて明らかである。従って前記一覧は当業者に公知であり、送達を改善することができる芳香アルコールをより具体的に説明するものであるが、心地よい匂いを有する式 $R^*OH$ の全てのアルコール及び本発明の芳香送達システム中に使用することができる2-ベンゾイル又は2-アルカノイルベンゾエートエステルを徹底的に挙げることは明らかに極めて不可能である。

### 【0021】

前記から、芳香送達システムは特に非常に揮発性であるか又は低い知覚閾を有する芳香アルコール $R^*OH$ 、例えばゲラニオール、シトロネロール又はフェネンチロールを送達するために特に好適であることは明らかである。従って、後者

のベンゾイル及びアルカノイルベンゾエートエステル（I）が本発明によれば有利である。

### 【0022】

芳香アルコールを放出させる化学反応は、芳香送達システム中に水素ラジカルH・源が存在する場合にのみ起こりうる。最初の反応工程で前記水素ラジカルがケト官能基の酸素に移動させられると考えられる。このような源は、分子内のものであってよく、即ち水素ラジカルは式（I）の2-ベンゾイルベンゾエート又は式（II）の2-アルカノイルベンゾエート自体から生じるか又は分子間のものであってもよく、即ち水素ラジカルが、エステルが組み込まれている媒体中に存在するその他の異なる源から生じる。分子内経路又は機構は、考えられる全ての塗布媒体中で、従って液体又は固体の状態で起こりうる一般的な機構である。しかし分子間機構は、溶液中でのみ可能であり、固体状態では可能ではない。液体状態の塗布媒体の非限定的例は、露光の際に芳香アルコールを放出させる液体空気清浄剤である。固体状態の芳香アルコールの放出例は、これは本発明の芳香送達システムを含有するクリーナーで洗浄されたタイル又は窓の表面のような表面であり、従ってシステムは洗浄後表面上に沈着し、クリーナー中に存在する液体の蒸発後に固体塗膜として残留する。しかし、前記で使用した用語“固体”は、その中でこれらが真の固体、結晶又は非結晶であってもよいし、程度の差はある粘性の油状物であってよい、生の状態のベンゾエートを示すために使用されると解されたい。

### 【0023】

式中、R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> が水素である前記式（I）の2-ベンゾイルベンゾエート又は前記式（II）の2-アルカノイルベンゾエートに関しては、外部水素ラジカル源が必要である。通常、水素ラジカルは、その中に2-ベンゾイル又は2-アルカノイルベンゾエートが溶解されている溶剤から引き抜かれるか又は前記化合物を含有する溶液に加えられる溶剤によって供給される。好適な源は、当業者に公知である。好適な水素ラジカル源が満たすべきである最も重要な基準は、安定なラジカルが水素の引抜き後に形成されることである。前記化合物に関して、及び同一なもの中に存在する他の官能基又は構造要素とは無関係に、メチ

ル又は *t*-ブチルではない炭化水素基の存在が水素引抜き後の安定なラジカルの形成に対して非常に有利である。好適な基には、エチル又は *n*-プロピルが含まれる。枝分れ第二アルキル基、例えばイソプロピル又は *s*-ブチルが更に有利である。溶剤がイソプロピル基を含有するか又は第一又は第二アルコールである場合が有利である。溶剤の種類の非限定的例は、下記である：脂肪族及び芳香族アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、デカノール又はベンジルアルコール、特にイソプロパノール；ジオール及びポリオール、例えばエチレングリコール、グリセロール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール又はポリプロピレングリコール；ケトン、例えばジイソプロピルケトン；エステル、例えばイソプロピルアセテート；芳香族溶剤、例えばエチルベンゼン、シクロヘキシリルベンゼン又はイソプロピルベンゼン（クメン）、ジ-又はトリイソプロピルベンゼン；エーテル、例えばジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、モノ-、ジ-又はトリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエーテル又はポリエチレングリコールジメチルエーテル；アミノアルコール、例えばモノ-、ジ-又はトリエタノールアミン；炭化水素、特に枝分れ炭化水素（リモネンを含む）。

#### 【0024】

有利な溶剤には、第一及び第二アルコール、特にイソプロパノール、1-ドデカノール、2-トリデカノール、ブタノール又はアミルアルコールが含まれる。

#### 【0025】

もちろん前記溶剤は全て、分子内経路で反応して芳香アルコールを放出させるベンゾイル及びアルカノイルベンゾエートエステルに使用することもできる。このような場合には  $R_1$ 、 $R_4$  又は  $R_5$  は、下記に記載するように、分子内水素ラジカル源である。

#### 【0026】

前記溶剤は水素ラジカルを放出させるそれらの力に応じて選択する。

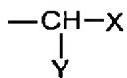
#### 【0027】

芳香アルコールの放出の分子内経路は、式 (I) 又は (II) の基  $R_1$ 、 $R_4$

又はR<sub>5</sub>の少なくとも1個が、これはケト官能基に対して2位にあるが、式

【0028】

【化17】

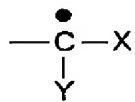


【0029】

の基であり、これから、基R<sub>1</sub>のケト官能基への近接（これによってエネルギー的に有利な遷移状態が可能である）により、水素ラジカルがケト官能基に容易に移動される。X及びYは、生成されるラジカル

【0030】

【化18】



【0031】

を安定化させるように選択され、これは水素ラジカルの引抜き及びケト官能基への移動後に残る。ラジカルを安定化させることのできる好適な基X及びYは、当業者に公知であり、かつX及びYは、同一又は異なるものであってよく、良好な結果、即ち所望の芳香アルコールの放出速度をもたらすために、前記芳香送達システム中に使用される各々のベンゾイルベンゾエート及び芳香アルコールR<sup>\*</sup>O Hに応じて選択される。X及びYが相互に無関係に式(I)及び(II)に関して前記したような基であるのが有利である。

【0032】

式(I)の化合物は、ケト官能基に対して環の2位の置換基R<sub>1</sub>に加えて、6位にもう一つの置換基R<sub>4</sub>を含有することができる。この置換基R<sub>4</sub>が、ケト官能基及びフェニル環の間の単結合の周りを回転後、水素ラジカル源として機能することもできることは明らかである。更に同じことが、前記式(I)又は(II)の基R<sub>5</sub>にも当てはまり、これは場合により、エステル官能基を有するフェニ

ル環中に存在する。R<sub>5</sub> は、フェニル基の回転後、水素ラジカル源としても機能することができる。従って、R<sub>4</sub> 及びR<sub>5</sub> は、前記で定義したR<sub>1</sub> と同じものを表わし、R<sub>4</sub> 及びR<sub>5</sub> はR<sub>1</sub> と同じものであってもよいし、又はR<sub>1</sub> と異なるものでも及び各々相互に異なるものであってもよい。

### 【0033】

2-ベンゾイルベンゾエート又は式(I)の2個のフェニル基は更にメチレン又はケト基により架橋されていてよい。

### 【0034】

更に、式(I)の各ベンゾイルベンゾエート又は式(II)の各アルカノイルベンゾエートが、-COOR<sup>\*</sup> 官能基に対してオルト位に水素の他に置換基R<sub>3</sub> を有する場合に、芳香アルコールの放出に関して有利であることが判明した。この置換基の目的は、アルコールの放出後に起こるラクトンへの閉環を促進するために、ケト基に対して又は各々還元されたケト基に対して-COO R<sup>\*</sup> 官能基の有利な配座を確立することである。この反応により、芳香アルコールR<sup>\*</sup> OHの放出が起きる。事実上、-COOR<sup>\*</sup> 官能基に対して不活性である任意の基を使用することができ、これらは当業者に公知である。前記式(I)及び(II)で定義した基、即ち、線状又は枝分れのC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> -アルキル又はアルコキシ、OH又はNH<sub>2</sub> は、効力及びもちろん合成し易さの観点から適切であると判明した。

### 【0035】

式(I)のベンゾイルベンゾエート及び式(II)のアルカノイルベンゾエートは更に前記に記載し定義した位置に1個以上の置換基R<sub>2</sub> を有する。しかし、置換基R<sub>2</sub> は、本発明の相応する2-ベンゾイル及び2-アルカノイルベンゾエートの容易な入手性の理由で、R<sub>2</sub> が水素以外の基であるエステルを使用することが有利である場合が屢あるが、本発明の芳香送達システムの反応性及び性能に対してさほど重要ではない。しかし、本発明の2-ベンゾイル及び2-アルカノイルベンゾエートの例えば安定性を所望のその都度の適用に適応させができる。2-ベンゾイルベンゾエートを例えば第四アミン基、ポリアルコール基又はポリエーテル基である1個以上の基R<sub>2</sub> によってより親水性にすることができ

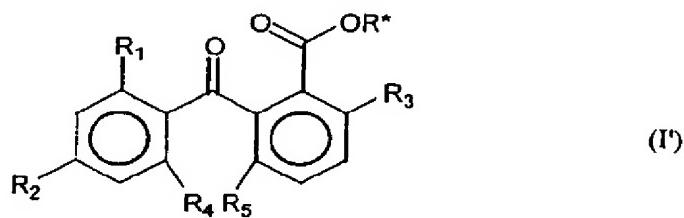
る。この官能基の詳細な例は当業者に公知であり、これらの基は所望の効果に応じて選択される。

### 【0036】

本発明の有利な2-ベンゾイルベンゾエートエステルは、式

### 【0037】

### 【化19】



### 【0038】

[式中、

R<sub>1</sub> は、第二炭化水素基を含有する枝分れの C<sub>3</sub> ~ C<sub>4</sub> -アルキル基であり、

R<sub>2</sub> は、枝分れの C<sub>3</sub> ~ C<sub>4</sub> -アルキル基であり、かつ R<sub>1</sub> と同一であり、

R<sub>3</sub> は、水素又は線状又は枝分れの C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> -アルキル基であり、

R<sub>4</sub> は、水素又は線状又は枝分れの C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> -アルキル基であり、

R<sub>5</sub> は、水素又は線状又は枝分れの C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> -アルキル基であり、

R<sup>\*</sup> は、第一又は第二芳香アルコール R<sup>\*</sup> OH から誘導される有機部分である]

のようなものである。

### 【0039】

通常、前記式 (I) 及び (I') に関して、水素ラジカルのケト官能基への移動を担う R<sub>1</sub> 、 R<sub>4</sub> 又は R<sub>5</sub> が、分子中に存在しうるその他の置換基と無関係に、イソプロピル基である場合が有利である。イソプロピル基は、合成の観点から最も入手しやすく、水素をケト官能基に容易に移動させる置換基である（これは、水素引抜き後に安定なラジカルを形成するその力による）と判明した。

### 【0040】

前記式 (I') による最も有利な化合物は、ゲラニル2-(2' -イソプロピルベンゾイル) ベンゾエート、ゲラニル2-(2' , 4' -ジイソプロピルベ

ンゾイル) ベンゾエート及び3, 3-ジメチル-5-(2', 2', 3' -トリメチル-3' -シクロペンテン-1' -イル)-4-ペンテン-2-イル 2-(2', 4' -ジイソプロピルベンゾイル) ベンゾエートである [(E)-3, 3-ジメチル-5-(2', 2', 3' -トリメチル-3' -シクロペンテン-1' -イル)-4-ペンテン-2-オールは、Firmenich SA、ジュネーブ、スイスから名称 Polysantol<sup>(R)</sup> で市販の第二アルコールである]。

#### 【0041】

本発明の2-ベンゾイル及び2-アルカノイルベンゾエートは、各々2-ベンゾイル及び2-アルカノイル安息香酸を所望のアルコールで、当業者に公知の方法で、有利にはピリジン及び1, 3-ジシクロヘキシカルボジイミド中の4-ジメチルアミノピリジンを用いてエステル化することによって合成される。前記安息香酸は各無水フタル酸から得られる。この後者を、例えば所望の置換又は非置換のベンゼンとフリーデルークラフツ反応で反応させる。必要な場合には、各無水フタル酸も各々グリニヤール試薬、所望の置換又は非置換のベンゼン又はアルカンの有機リチウム化合物又はその他の適切な有機金属化合物と反応させることができる。

#### 【0042】

本発明のもう一つの目的は、式

#### 【0043】

#### 【化20】



#### 【0044】

[式中、

$\text{R}'^*$  は、水素又は線状又は枝分れの、非置換又は置換の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{35}$  -アルキル基又はアルキレン基、非置換又は置換の  $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$  -シクロアルキル基、非置

換又は置換のフェニル基（ここで前記アルキル、アルキレン、シクロアルキル及びフェニル基は $\alpha$ -ケト基と直接結合してなくかつ酸素、窒素、燐及び硫黄から成る群から選択したヘテロ原子1個又は数個を包含してよい）であるか、又は $R'$ <sup>\*</sup>は、オレフィン官能基を含有する前記芳香化合物が前記 $\gamma$ -水素原子の引抜き後に除去されるように、 $\alpha$ -ケト官能基に対して $\gamma$ 位に引抜き可能な水素を有しつつこれからオレフィン官能基を含有する芳香化合物が誘導される部分から成る、置換又は非置換の、線状又は枝分れアルキル基であり；  
 $R''$ <sup>\*</sup>は、水素又はメチル、エチル又は $t$ -ブチル基又は芳香アルデヒド又はケトンが誘導される第一又は第二アルコールの有機部分であり、  
基 $R'$ <sup>\*</sup>及び $R''$ <sup>\*</sup>の少なくとも1個は芳香化合物から誘導された基である】の $\alpha$ -ケトエステルから成る芳香送達システムである。

#### 【0045】

前記定義で、芳香化合物、アルデヒド又はケトンに言及する場合には、常に、匂いを有するだけではなく、香料又は賦香製品の調製用の芳香成分として有用であると当業者に公知でもある化合物を常に意味する。有利な芳香成分が満たすべき基準は、当業者に公知であり、この基準には、特に香気ノートの独創性、安定性及び特定の価格／性能比が含まれる。本発明の $\alpha$ -ケトエステルと一緒に使用することのできる芳香化合物の非限定的例を下記に挙げる。

#### 【0046】

前記の2-ベンゾイルベンゾエート及び2-アルカノイルベンゾエートのように、前記式(I I I)の $\alpha$ -ケトエステルは、露光、特に日光暴露の際に、芳香化合物を放出させる。しかし式(I I I)の $\alpha$ -ケトエステルは、オレフィン官能基を含有する芳香化合物をケト官能基に対して1位の基 $R'$ <sup>\*</sup>から、又はアルコール $R''$ <sup>\*</sup>OH(これから有機部分 $R''$ <sup>\*</sup>は本発明のケトエステルのエステル官能基中に存在する)から誘導される芳香アルデヒド又はケトン又は両方を放出させることができる。

#### 【0047】

前記から、芳香アルコール $R''$ <sup>\*</sup>OHの有機部分 $R''$ <sup>\*</sup>に言及する場合には、 $R''$ <sup>\*</sup>は前記アルコールのヒドロカルビル基であり、例えば、 $R''$ <sup>\*</sup>OHがメン

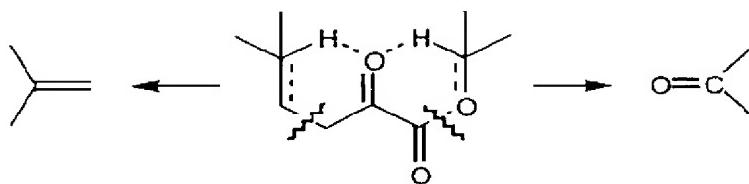
トールである場合にはメンチル基であることは明らかである。

### 【0048】

ケトエステルからの芳香化合物の放出は、 $\alpha$ -ケト官能基に対して $\gamma$ 位の引抜き可能な水素ラジカルの分子内移動後の前記ケト官能基への脱離反応で行われる。そこから水素ラジカルが引き抜かれた分子の各部分は、次いで、二重結合の同時形成下で、還元されたケトエステルから脱離される。前記を下記の式で図示するが、図中、分子の各部分中の可能な置換基は明快さの理由から省略してある。脱離後に形成されるであろう二重結合は、点線で示してある。

### 【0049】

### 【化21】



### 【0050】

本発明の $\alpha$ -ケトエステルは、 $\alpha$ -ケトエステルの分子1個当たり芳香化合物の分子1個のみ又は両方を放出することができると解されたい。水素の $\alpha$ -ケト官能基への移動が、前記で図示したように、この官能基の一方又はもう一方の側から起こることができる場合には、分子のある特定部分がケトン又はアルデヒドを放出し、ある特定部分がオレフィン化合物を放する。放出される2種の生成物の比は、各水素移動反応の相対速度に左右される。所望の効果に応じて、本発明の $\alpha$ -ケトエステルは、専ら芳香ケトン又はアルデヒドを放出するか又は専らオレフィン基を含有する芳香化合物を放出するか又はその両方を放出するように調整することができる。2種の芳香化合物の1種だけを本発明の $\alpha$ -ケトエステルから放出させるべきである場合には、そこから放出が起こるべきでない分子の部分はケト官能基に対して $\gamma$ 位に引抜き可能な水素原子を含有しない、即ち、前記位置に水素原子が全く存在しないか又は引き抜かれないものであるかいずれかである。

**【0051】**

本発明による $\alpha$ -ケトエステルは、第1工程で、もはやケト官能基に対して $\gamma$ 位に引抜き可能な水素原子を含有しない分子の形成下で、オレフィン化合物を放出し（前記したように分子の左側）；第2工程で、この分子は次いでエステル官能基からケトン又はアルデヒドを放出することができることも明らかである。

**【0052】**

前記式（III）の $\alpha$ -ケトエステルを含有する芳香送達システムは式（I）及び（II）の2-ベンゾイル及び2-アルカノイルベンゾエートに関して前記した全ての利点を有する、即ち、程度の差はある一定量の芳香化合物の放出が起こることは明らかである。揮発性アルデヒド又はケトン又はオレフィン基を含有する芳香化合物で屢々観察されるように、比較的短い時間の後に知覚できなくなる非常に強力な匂いが最初に一気にたち香ることはない。本発明の $\alpha$ -ケトエステルを用いると、このエステルは塗布された表面上又はそれらが配合された溶液中に残留するので、このような欠点は排除される。露光の際に、1種又は数種の芳香化合物が放出され、この反応により知覚可能な量の化合物を、特に $\alpha$ -ケトエステルの量又は濃度、露光時間及びその強度に応じて、数日又は数週間にわたって供給することができる。

**【0053】**

式（III）による $\alpha$ -ケトエステルの別の利点は、放出される分子中の反応性の不安定なアルデヒド又はケトン官能基の、貯蔵中に起こる恐れのある分解に対する保護である。

**【0054】**

更に、本発明の $\alpha$ -ケトエステルは、2種類の異なる芳香化合物の、所望の場合には異なる割合での、混合物を生成することができる。

**【0055】**

通常、当業者に公知である任意の芳香アルデヒド又はケトンを、これらがその中で相応する第二又は第一アルコールのエステルの形で化学的に結合している本発明の $\alpha$ -ケトエステルから放出させることができる。

**【0056】**

$\alpha$ -ケトエステルから放出されることのできる芳香アルデヒドの非限定的例には、飽和又は不飽和の、線状又は枝分れC<sub>6</sub>～C<sub>13</sub> アルデヒド、シトラール、シトロネラール、カンホレンアルデヒド(campholenic aldehyde)、シンナミックアルデヒド、ヘキシリシンナミックアルデヒド、ホルミルピナン(formyl pinane)、ヒドロキシシトロネラール、クミンアルデヒド、バニリン、エチルバニリン、L i l i a l<sup>(R)</sup> [3-(4-*t*-ブチルフェニル)-2-メチルプロパナール；製造元：G i v a u d a n - R o u r e S A、V e r n i e r スイス]、Lyral<sup>(R)</sup> [4-及び3-(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセン-1-カルバルデヒド；製造元：I n t e r n a t i o n a l F l a v o r s a n d F r a g r a n c e s, U S A]、Bouргeonal<sup>(R)</sup> [3-(4-*t*-ブチルフェニル) プロパナール；製造元：Q u e s t I n t e r n a t i o n a l、N a a r d e n、オランダ]、ヘリオフロパナール[3-(1, 3-ベンゾジオキソール-5-イル)-2-メチルプロパナール；製造元：F i r m e n i c h S A、ジュネーブ、スイス]、Z e s t o v e r (2, 4-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-カルバルデヒド；製造元：F i r m e n i c h S A、ジュネーブ、スイス)、T r i f e r n a l<sup>(R)</sup> (3-フェニルブタナール；製造元：F i r m e n i c h S A、ジュネーブ、スイス)、 $\alpha$ -シネンサール(sinensal)、(4-メチルフェノキシ)アセトアルデヒド、1, 3-ベンゾジオキソール-5-カルボキシアルデヒド(ヘリオトロピン)、S c e n t e n a l<sup>(R)</sup> [8 (9)-メトキシトリシクロ[5. 2. 1. 0. (2, 6)]デカン-3(4)-カルバルデヒド；製造元：F i r m e n i c h S A、ジュネーブ、スイス]、L i m i n a l<sup>(R)</sup> [(4R)-1-*p*-メンテン-9-カルバルデヒド；製造元：F i r m e n i c h S A、ジュネーブ、スイス]、C y c l o s a l [3-(4-イソプロピルフェニル)-2-メチルプロパナール；製造元：F i r m e n i c h S A、ジュネーブ、スイス]、オルト-及びパラ-アニスアルデヒド、3-メチル-5-フェニルペンタナール、A c r o p a l<sup>(R)</sup> [4-(4-メチル-3-ペンテニル)-3-シクロヘキセン-1-カルバルデヒド；製造元：G i v a u d a n - R o u r e S A、V e r n i e r スイス]、I n t r e l e v e n<sup>(R)</sup> ア

ルデヒド [10-ウンデセナール及び9-ウンデセナールの混合物；製造元：International Flavors and Fragrances, USA]、ミューゲアルデヒド(muguet aldehyde) [(3, 7-ジメチル-6-オクテニル)アセトアルデヒド；製造元：International Flavors and Fragrances, USA]、2, 6-ジメチル-5-ヘプタナール、Precyclemonone<sup>(R)</sup> B [1-メチル-4-(4-メチル-3-ペンテニル)-3-シクロヘキセン-1-カルバルデヒド；製造元：International Flavors and Fragrances, USA]及びIsocyclotral<sup>(R)</sup> (2, 4, 6-トリメチル-3-シクロヘキセン-1-カルバルデヒド；製造元：International Flavors and Fragrances, USA)が包含される。

### 【0057】

$\alpha$ -ケトエステルから放出することができるケトンの非限定的例には、カンフラー、カルボン、メントン、イオノン、イロン、ダマセノン及びダマコン(damaceousone)、ベンジルアセトン(4-フェニル-2-ブタノン)、1-カルボン、4-(4-ヒドロキシ-1-フェニル)-2-ブタノン(ラズベリー-ケトン)、Hedione<sup>(R)</sup>(ジヒドロジャスモネン酸メチル；製造元：Firmenich SA、ジュネーブ、スイス)、Neobuteneone [1-(5, 5-ジメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)-4-ペンテン-1-オン；製造元：Firmenich SA、ジュネーブ、スイス]、Calone<sup>(R)</sup> (7-メチル-2H, 4H-1, 5-ベンゾジオキセピン-3-オン；製造元：C. A. L. SA、Grasse、フランス)、Sulfox [(1R, 4R)-8-メルカプト-3-p-メンタノン；製造元：Firmenich SA、ジュネーブ、スイス]、Orivone<sup>(R)</sup> [4-(1, 1-ジメチルプロピル)-1-シクロヘキサノン；製造元：International Flavors & Fragrances, USA]、Delphone (2-ペンチル-1-シクロペントノン；製造元：Firmenich SA、ジュネーブ、スイス]、2-ナフタレンイル-1-エタノン、Veloutone (2, 2, 5-トリ

メチル-5-ペンチル-1-シクロペンタノン；製造元：F i r m e n i c h S A、ジュネーブ、スイス)、4-イソプロピル-2-シクロヘキセン-1-オン、Iso E Super<sup>(R)</sup> [1-(オクタヒドロ-2, 3, 8, 8-テトラメ-2-ナフタレニル)-1-エタノンの異性体混合物；製造元：International Flavors & Fragrances, USA]、プリカトン(Plicatone) [5-メチルエキゾトリシクロ[6. 2. 1. 0(2, 7)]ウンデカン-4-オン；製造元：F i r m e n i c h S A、ジュネーブ、スイス]、大環状ケトン、例えばExaltone<sup>(R)</sup> (シクロペンタデカノン)、Delta Muscnone (3-メチル-4-シクロペンタデセン-1-オン及び3-メチル-5-シクロペンタデセン-1-オンの混合物) 及びムスコン(Muscone) (3-メチル-1-シクロペンタデカノン) [これらは全てF i r m e n i c h S (ジュネーブ、スイス) 製である] が包含される。

### 【0058】

オレフィン基を有する芳香化合物に関して、原則としてこのようなオレフィン基及び更に香料工業で公知の発香性基を含有する全ての化合物を使用することができる。発香性基の非限定的例として、アルコール、エーテル、エステル、アルdehyd及びケト基、前記基のチオ類似物、ニトリル、ニトロ及びオレフィン基が挙げられる。

### 【0059】

オレフィン基を有する芳香化合物の非限定的例としては、リナロール、1, 3, 5-ウンデカトリエン、ミルセン、ミルセノール、ジヒドロミルセノール、ネロリドール、シネンサール、リモネン、カルボン、ファルネセン、イソペンチレート(1, 3-ジメチル-3-ブテニルイソブチレート；製造元：F i r m e n i c h S A、ジュネーブ、スイス)、アリル3-メチルブトキシアセテート、オイゲノール、Rosalva (R) (9-デセン-1-オール；製造元：International Flavors & Fragrances, USA) 及びアリルヘプタノエートが挙げられる。

### 【0060】

しかし本発明は完全に一般的なものであり、芳香化合物として有用なその他の多数のアルデヒド、ケトン及びオレフィンも関与することができることは極めて明らかである。当業者は、これらの化合物を当業者に公知の一般的知識及び達成が望まれる発香効果により選択することができる。従って前記一覧は、当業者に公知であり、その送達を改善することができる化合物を例示するものである。心地よい匂いを有し、そこから露光により放出される式(I I I)の $\alpha$ -ケトエステル中に誘導体の形で使用することができる全てのアルデヒド、ケトン及びオレフィンを徹底的に列挙することは明らかに極めて不可能である。

### 【0061】

本発明の $\alpha$ -ケトエステルは特に、非常に揮発性であるか又は低い知覚閾値を有する芳香アルデヒド、ケトン及びオレフィン基を含有する芳香化合物を送達するために好適である。有利なアルデヒド及びケトンには、シトロネラール、シトラール、ヒドロキシシトロネラール、Hedione<sup>(R)</sup>、Lillyal<sup>(R)</sup>、ラズベリー-ケトン、アニスアルデヒド、メントン、Delphione、Oriveone<sup>(R)</sup>、2-ナフタレニル-1-エタノン及び飽和又は線状又は枝分れのC<sub>6</sub> ~ C<sub>13</sub> -アルデヒドが含まれる。オレフィン基を含有する有利な芳香化合物には、リナロール、ミルセン、ミルセノール及びRosalva<sup>(R)</sup>が含まれる。

### 【0062】

本発明の $\alpha$ -ケトエステルを専らアルデヒド又はケトンを放出させるために使用する場合には、基R' \* は水素、フェニル基、シクロヘキシル又はシクロペンチル、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、s-ブチル、イソブチル又はt-ブチル、即ち、 $\alpha$ -ケト官能基に対して $\gamma$ 位に引抜き可能な水素原子を提供しないか又はそれらから水素ラジカルを引き抜く際に安定なラジカルを形成しない基である。後者の場合には、少量のオレフィンが形成されうるが、しかしこれは放出されるアルデヒド又はケトンを妨害しない。

### 【0063】

同様に、本発明の $\alpha$ -ケトエステルがオレフィン基を含有する芳香化合物のみを放出させるために使用される場合には、基R" \* は、水素又はメチル、エチル

又はt-ブチル基、従って $\alpha$ -ケト官能基に対して $\gamma$ 位に引抜き可能なプロトンを提供しないか又はそれらから水素ラジカルを引き抜く際に安定なラジカルを形成しない基である。

#### 【0064】

本発明の芳香送達システムが、式中、 $R''^*$  が、芳香アルデヒド又はケトンが誘導される第一又は第二アルコールの有機部分であり、 $R'^*$  がフェニル、シクロヘキシル又はシクロペンチル基又は線状又は枝分れのC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> -アルキル基である式(I I I)の $\alpha$ -ケトエステルを含有する場合が有利である。

#### 【0065】

式(I I I)の $\alpha$ -ケトエステルを含有する芳香送達システムは、外部水素ラジカル源を必要としない。従って本発明の $\alpha$ -ケトエステルを含有する芳香送達システムは、溶剤を包含してよく、その選択は重要でないと考えられる。好適な種類の溶剤には、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、アミン及びアミノアルコールが包含される。

#### 【0066】

通常の適用条件又は本発明による $\alpha$ -ケトエステルが配合されている製品に応じて、エステル官能基の鹼化によるか又は照射により形成されたアルデヒド又はケトンの還元により、アルコール $R''^*OH$ の放出が観察される場合もある。

#### 【0067】

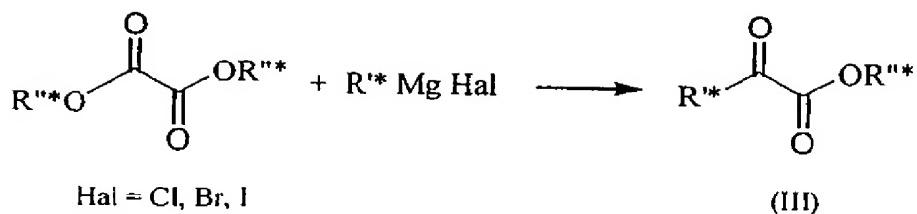
式(I I I)の $\alpha$ -ケトエステルは一方では、放出すべき芳香アルデヒド及びケトンの先駆物質である第一又は第二アルコールを用いる各 $\alpha$ -ケト酸のエステル化により製造することができる。本発明の $\alpha$ -ケトエステルを製造するための別の方法は、第一又は第二先駆物質アルコール $R''^*OH$ のビス(オキサリル)エステルと式(I I I)で定義したような好適な基 $R'^*$ のグリニヤール化合物との反応である。この反応を下記で図式(I)で図示する。

#### 【0068】

図式I

#### 【0069】

#### 【化22】



## 【0070】

ビス(オキサリル)エステルは、塩化オキサリル及び所望のアルコールから製造される [Synth. Commun. 1981, (11), 943~946 及び Org. Synth. Coll. 第II巻, 1943, 425~427 参照]。  
。

## 【0071】

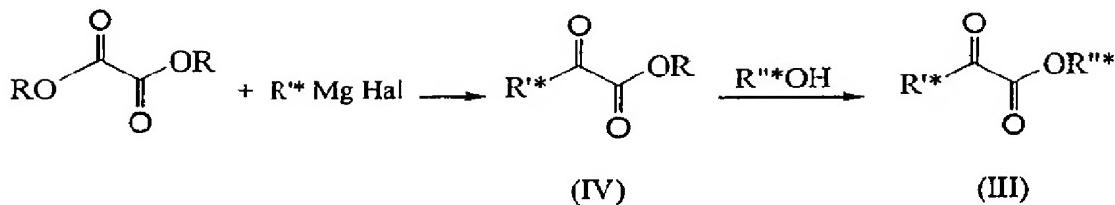
式(I II)の所望の $\alpha$ -ケトエステルを得る別の合成経路は、低級脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール又はプロパノールの容易に入手可能なビス(オキサリル)エステルと各基 $\text{R}'^*$ のグリニヤール化合物とのグリニヤール反応であり、その際、中間エステル(IV)が生じる。この前記エステル(IV)に次いで各先駆物質アルコール $\text{R}''^*\text{OH}$ とのエステル交換反応を行い、所望の $\alpha$ -ケトエステルが得られる。この反応を下記図式(I I)で概説するが、式中、 $\text{R}'^*$  及び $\text{R}''^*$ は式(I II)に記載したものを表わす。Halは、Cl、Br又はIであり、Rは低級アルコール、例えばメチル、エチル、プロピル又はブチルである。

## 【0072】

## 図式 I I

## 【0073】

## 【化23】



**【0074】**

式中、 $R'$ <sup>\*</sup> が水素又はフェニル又はメチル基であり、 $R''$ <sup>\*</sup> が芳香アルデヒドのアルコール先駆物質から誘導される、式 (III) の種々の  $\alpha$ -ケトエステルが文献に記載されている。

**【0075】**

ヘキシル（シクロヘキシル）オキソアセテートも公知であり（Bayer AGのドイツ国特許出願公開第2909951号明細書参照、オレフィンの重合用触媒の合成用の出生成物としての前記化合物の使用が記載されている）、これは照射の際に  $n$ -ヘキサナールを放出する。

**【0076】**

Biochim. Z. 1935、(277)、426～436頁には、(4-メチルフェニル)オキソ酢酸の(-)-ボルニルエステル、即ち、(-)(1S, 2R), 1, 7, 7-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル(4-メチルフェニル)オキソアセテートの合成が記載されている。この化合物はその物理的データにより特性決定されている。

**【0077】**

更に、化学文献から、 $OR''$ <sup>\*</sup> がメチル又はベンジル基であり、基 $R'$ <sup>\*</sup> が前記したような種々のアルキル、アルケニル、シクロアルキル又はフェニル基である前記式 (III) による種々の化合物が公知である。

**【0078】**

しかし、照射の際に芳香化合物を放出させる感光性分子としての香料業界で式 (III) による化合物の価値に関する記載又は示唆はどこにもない。

**【0079】**

S. Arctander著、Perfume and Flavors Chemicals (1969, Montclair, ニュージャージー、U.S.A.) の本には、デシル2-オキソプロパノエート、(Z)-3-ヘキセニル2-オキソプロパノエート及び2-エチル-3-メチルブチル2-オキソプロパノエートが記載されており、それらの匂い及び合成の短い記載もある。前記分子が照射の際に芳香化合物を放出することは記載されてない。

**【0080】**

前記芳香化合物の送達システムからの放出は、光、例えば通常の窓を通して家の中に透過し、特にUV線に富むというわけでもない通常の日光に暴露される際に起こる。特に屋外の、明るい日光に暴露される際に芳香アルコール、アルデヒド、ケトン又はアルケンの放出が、建物内部の室内の光に暴露される際により早く、より強く起こることは言うまでもない。もちろん、送達システムから芳香化合物を放出させる反応は、好適な人工ランプによって開始させることもできる。

**【0081】**

本発明の芳香送達システムは、前記芳香化合物の徐々の一定の放出が所望される任意の分野に使用することができる。従って、使用する際に日光に暴露されるか又は他の製品に塗布され、その後日光に暴露される、機能性香料、製品で最も使用される。好適な例には、液体又は固体の形の空気清浄剤が含まれ、これから、本発明の送達システムを用いて、慣用の空気清浄剤、即ち本発明のシステムを含有しないものが使い尽くされた場合に、芳香をなお放出させることができる。もう一つの例は、種々の表面をきれいにするための種々のクリーナー、例えば窓及び家庭用クリーナー、万能クリーナー及び家具みがき剤である。このようなクリーナーできれいにした表面は香料の香りを慣用のクリーナーできれいにした場合よりはるかに長時間拡散させる。もう一つの代表例には、織物洗浄用の洗浄剤、織物コンディショナー及び織物柔軟剤が含まれ、これは本発明の送達システムを含有し、この製品は粉末、液体又は錠剤の形であつてよい。このような洗浄剤又は柔軟剤で洗浄したか又は処理した織物及び布は、暗所、例えばワードローブで数週間又は数ヶ月も貯蔵した後でも芳香化合物を拡散させるであろう。

**【0082】**

芳香化合物の放出は全ての前記適用例で起こる。考え得るあらゆる種類の窓用、家庭用、万能クリーナー、空気清浄剤、洗浄剤、織物洗剤及び織物柔軟剤を本発明の芳香送達システムを用いて使用することができ、これはこれらの前記適用例の全ての種類で有利であると実証された。

**【0083】**

ボディーケアの分野で、本発明による送達システムは、それら自体へアケア分野の適用用に特に好適であると実証され、詳細な例にはシャンプー、ヘアコンディショナー、特にリーブインコンディショナー(leave-in conditioner)、ヘアスプレー及びその他のヘアケア製品が包含される。

#### 【0084】

光に暴露可能な表面に塗布することができる全製品は通常本発明のシステムを含有することができると言える。例には、人間の身体に属する表面、例えば皮膚又は髪、建物及びアパートの表面、例えば床、窓、タイル又は家具又は織物、例えば布の表面が包含される。本発明のシステムを液体、例えば液体の空気清浄剤から芳香を放出させるために使用することもできることは明らかである。しかしこのような種類の可能な適用は前記の種々の表面上の適用より一般的ではないと考えられる。

#### 【0085】

もちろん前記例は一例にすぎず、有利な態様への言及としての非限定的なものである。機能性及び良質な香料のその他の全ての最新製品が本発明のシステムを含有することができ、これらの製品には、石鹼、バス又はシャワージェル、化粧品、ボディー消臭剤、香水及びコロンが包含される。

#### 【0086】

前記適用で本発明品を単独で使用することもできるし、その他の芳香成分、溶剤及び当業者に常用の補助剤と一緒に使用することもできる。これらの補助成分の性質及び種類について詳説する必要はなく、これはしかも徹底的にすることはできず、当業者は前記補助成分を通常の知識によって及び芳香を付与すべき製品の性質及び求められる発香効果に応じて選択することができる。これらの芳香成分は、アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、エーテル、アセテート、ニトリル、テルペン、炭化水素、窒素又は硫黄含有の複素環式化合物、並びに天然又は合成起源の精油のような種々の化学的種類に属する。例までに化合物の態様は標準参考文献、例えばS. Arctander著、Perfume and Flavors Chemicals (1969, Montclair, ニュージャージー、U.S.A.) 又はその最新版の本、又はその他の類似の研究に見出され

る。

### 【0087】

本発明のシステムを種々の前記製品中に配合する割合は、広い範囲の値内で変わる。これらの値は、放出すべき芳香化合物の性質、賦香すべき製品又は生成物の性質及び所望の発香効果並びに本発明のシステムを芳香補助成分、溶剤又は当業界で慣用の補助剤と混合して使用する場合には前記組成物中の補助成分の性質に左右される。

### 【0088】

例までに、配合される前記消費者製品の質量に対して0.01～5質量%又は10質量%のオーダーの典型的濃度が挙げられる。システムを芳香組成物、香水又はコロン中に使用する場合には、前記したものより高い濃度を使用することができる。

### 【0089】

さて、本発明を下記実施例につき詳説するが、実施例中、温度は°Cであり、略語は当業界で使用のものを表わす。

### 【0090】

#### 本発明の実施態様

##### 一般

下記化学物質は市販製品であった：ゲラニオール、Polysantol<sup>(R)</sup>、2-ベンゾイルベンゾエート、ジシクロヘキシリカルボジイミド(DCC)、ジイソプロピルカルボジイミド(DIC)、4-ジメチルアミノ-1-ピリジン、マグネシウム削り屑、2-ヨードイソプロピルベンゼン、1,3-ジイソプロピルベンゼン、A1C1<sub>3</sub>、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブロモエタン、2-ノルボルニルブロミド、ブロモシクロペンタン、シトロネロール、デカノール、4-メトキシベンジルアルコール、Linalool<sup>(R)</sup>、(-)-メントール、2-ペンチルシクロペクタノール、4-(1,1-ジメチルプロピル)-1-シクロヘキサノール、1-(2-ナフタレンイル)エタノール、塩化オキサリル、蔥酸ジエチル、3-メチル-2-オキソ-1-ペタン酸、2-オキソブロピオン酸、2-オキソブタン酸、ブロモシクロヘキサン、ブロモベンゼン、2-オキソ

一ペンタン酸、4-ブロモアセトフェノン、エチレングリコール、2-ブロモ-  
テトラデカン、1-ブロモテトラデカン。

### 【0091】

ゲラニル2-ベンゾイルベンゾエート(1)は、ポーター(Porter)その他、“ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー(Journal of Organic Chemistry)”1996、61、9455~9461に記載されているようにして製造した。

### 【0092】

A. 2-ベンゾイルベンゾエート及び2-アルカノイルベンゾエートに関する光放出試験及び分析の実施

#### 光放出試験

光放出試験は、他に記載のない限り、内容10mLの硼珪酸ガラス測容フラスコ(Pyrex<sup>(R)</sup>)中で各エステルの溶液(代表濃度=0.005~0.01M)又はフィルム上で行った。フィルムはエステルを少量(<1mL)のペンタン又はアセトン中に溶解させ、内容10mLの測容フラスコに移し、フラスコを回転させながら窒素流又は減圧下で乾燥させて、エステルをガラス表面上に均一に分散させることによって製造した。試料はガス除去しなかった。フェードメータ試験は、340nmで0.35W/m<sup>2</sup>に設定した、硼珪酸ガラス内部フィルター及びソーダライム外部フィルターを具備したAtlas Ci35フェードメーターを用いて行った。天然光試験は、試料を日中の間、屋外で金属ラック中に置くことによって行った。天然光条件は、強度500μW/cm<sup>2</sup>で8W366nmのUVランプ(VWR Scientific Products)を使用することによって模倣することもできた。

### 【0093】

#### 分析

光分解後、放出されたアルコールの量を、外部標準としてアルコールを用いる二重反復試料のGC分析により測定した。光放出されたアルコールの存在をGC保留時間、GC-MSを用いて及び試料の匂いをかぐことによっても調べた。エステル溶液をニートで注入するのに対して、固体塗膜を溶解させ、アセトン中1

0 m l の容量に希釈した。試料 (1  $\mu$  l、分割 54 : 1、インジェクター 250 °Cで) をアセトン溶液として注入した。ガスクロマトグラフィー—火炎イオン化検出 (GC-FID) を SPB-1 毛管カラム (30 m、内径 250  $\mu$ m、塗膜 0.25  $\mu$ m、キャリアガス He、1.0 m l / 分) を使用して行った。

#### 【0094】

ガスクロマトグラフィー—質量分析法 (GC-MS) を、HP 5989A 質量分析計と結合させた HP 5890 GC を用いて行った。GC 分離は、SPB-1 毛管カラム (30 m、内径 0.25  $\mu$ m、塗膜 0.25  $\mu$ m、キャリアガス He、1 m l / 分) を使用した。SPB-1 カラム (30 m、内径 0.32  $\mu$ m、塗膜 0.25  $\mu$ m、キャリアガス He、1.3 m l / 分) を、GC 分離用に GC-MS 用に使用した同じ温度プログラムで使用した。試料 (1  $\mu$  l、分割 16 : 1、インジェクター 250 °Cで) をアセトン溶液として注入した。

#### 【0095】

##### B. $\alpha$ -ケトエステルに関する光放出試験及び分析の実施

###### 光放出試験

光放出試験は、各エステルの溶液又は塗膜で行ったが、これを下記に各々の照射法に関する各々の例で詳説する。

#### 【0096】

全試料を、キセノンランプ (Heraeus Suntest CPS 460 W/m<sup>2</sup>)、UVランプ (UVP Model UVL-28、8W 360 nmで) を使用して照射したか又は屋外の日光に暴露し、各々の実施例で各試料に関して記載する。

#### 【0097】

###### 分析

照射した各試料の分析方法は各実施例で詳説する。

#### 【0098】

分析 HPLC を、SP8800 三元ポンプ、SP5750 注入弁、SP8780 オートサンプラー、Waters 490E UV 検出器及び Spectra Physics ChromJet integrator Mache re

y-Nagel Nucleosil 5 C<sub>18</sub> 逆相カラム (125×4 mm 内径) (アセトニトリル/水1:1から純粋なニトリルから成る傾斜濃度液で20分間溶離した) から構成されている Spectra Physics 機器で行った。注入容量は 50 μl であり、UV 検出器波長は 220 nm に固定した。

### 【0099】

万能/窓用クリーナー適用の分析用の分析 GC : カラム上注入を Carlo Erba MFC 500 で前カラム (30 cm) 及び Supelco SPB-1 毛管カラム (30 m) を用いて、115°C で 8 分間、次いで 280°C で、ヘリウム圧 75 kPa、注入容量 2 μl で実施した。その他の全ての GC 分析は、Fisons AS 800 オートサンプラーを装備した同じ機器で、J & W Scientific DB 1 毛管カラム (15 m) を使用して 70 又は 80°C で 10 分間、次いで 260°C で、ヘリウム圧 50 kPa で、注入容量 0.5 μl で、実施した。

### 【0100】

動的ヘッドスペース分析用の分析 GC : Tenax カートリッジを PE AT D 400 又は TDAS 5000 デソルバーに熱により脱着させた。次いで揮発分を、Finnigan ITD-800 質量分析計に連結させた Carlo Erba HRGC 5300 ガスクロマトグラフィーで Supelco SPB-1 毛管カラム (60 m、内径 0.75 mm、フィルム 1 ミクロン) を用いて、シトロネラール分析に関しては、60°C で 5 分間、次いで 120°C まで (3 °C/分) 及び 280°C まで (5 °C/分) で、メントン定量に関しては 100°C で、次いで 250°C まで (5 °C/分) で分析するか又は代わりに、両方の場合に、Carlo Erba Vega 6000 ガスクロマトグラフィーで Supelco SPB-1 毛管カラム (30 m、内径 0.53 mm、フィルム 1 ミクロン) を用いて、110~200°C (6 °C/分) で He をキャリアガスとして使用して分析した。

### 【0101】

#### 例 1

置換された 2-ベンゾイルベンゾエートの製造

## a) ゲラニル2-(2'-イソプロピルベンゾイル)ベンゾエート(2)

マグネシウム(0.46 g、19ミリモル)及び沃素結晶を乾燥丸底フラスコに入れ、加熱してマグネシウムを活性化した。ジエチルエーテルを加え、マグネシウム(50 ml)を覆い、ジエチルエーテル中の2-ヨードイソプロピルベンゼン数滴を加えて、グリニャール試薬の製造を開始させた。後者が進行中に、ジエチルエーテル(20 ml)中の2-ヨードイソプロピルベンゼン(4.18 g、17ミリモル)の溶液を20分間にわたって加えた。反応混合物を更に15分間攪拌し、次いで20分間還流した。トルエン(50 ml)中の無水フタル酸(3.11 g、21ミリモル)を室温でグリニャール試薬に滴加した。反応温度を60°Cに上げ、ジエチルエーテルを蒸発により除去した。反応を60°Cで6時間攪拌させた。反応混合物を氷及び10%HCl(100 ml)上に注ぎ、ジエチルエーテルで2回抽出した。有機相を10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液(200 ml)で2回洗浄した。水相を酢酸(120 ml)で酸性にし、ジエチルエーテル(200 ml)で2回抽出した。有機相をNaHCO<sub>3</sub>(100 ml)で3回、次いで水で2回抽出した。エーテル相をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥させ、濾過し、濃縮した。収量は、2-(2-イソプロピルベンゾイル)安息香酸1.43 g(純度:94.6%、単離收率:31%)であった。

## 【0102】

エステル化するために、ピリジン(15 ml)中のこうして得た酸(3.77 g、10ミリモル)、ゲラニオール(1.4 g、9ミリモル)及び4-ジメチルアミノピリジン(DMAP、0.244 g、2ミリモル)の溶液を無水条件下で製造した。1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC、2.06 g、10ミリモル)を加え、反応を窒素ガス流下で52時間攪拌した。反応混合物を1M HClと酢酸エチルの間で分配した。有機抽出物をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥させ、濾過し、真空中で濃縮した。エステル生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーにより精製し(SiO<sub>2</sub>、シクロヘキサン:酢酸エチル7:1; 単離收率:0.7 g、48%)、下記分析データが得られた。

## 【0103】

## 【外1】

UV (シクロヘキサン) 240 ( $\epsilon$  13 000), 280 ( $\epsilon$  5 000) ;

<sup>1</sup>H-NMR (360MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) : 7.85 (m, 1H) ; 7.49 (m, 4H) ; 7.38 (m, 1H) ; 7.23 (dd, 1H, J=1, 8Hz) ; 7.12 (m, 1H) ; 5.21 (1H, m) ; 5.05 (1H, m) ; 4.65 (1H, d, J=7Hz) ; 3.70 (1H, m) ; 2.00 (4H, m) ; 1.66 (3H, br s) ; 1.63 (3H, br s) ; 1.58 (3H, br s) ; 1.28 (6H, d, J=7Hz)

<sup>13</sup>C NMR (90MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) : 198.7(s), 167.2(s), 150.1(s), 142.5(s), 142.1(s), 136.7(s), 131.6(d), 131.1(d), 130.6(d), 130.3(d), 129.5(d), 129.0(d), 126.4(d), 124.9(d), 123.8(d), 117.8(d), 62.4(t), 39.5(t), 29.3(d), 26.3(t), 24.1(q), 17.7(q), 16.5(q).

#### 【0104】

b) ゲラニル2-(2', 4'-ジイソプロピルベンゾイル)ベンゾエート(3)

無水フタル酸(19.3g、0.13モル)を窒素下で火炎乾燥三首丸底フラスコに入れた。1, 2-ジブロモエタン(100ml)及び塩化アルミニウム(36.0g、0.27モル)を加えた。1, 3-ジイソプロピルベンゼン(20.4g、0.126モル)を1時間に亘って滴加する間、反応溶液を室温で攪拌した。反応混合物を100°Cで2時間攪拌した。完了と同時に、反応混合物を室温に冷却し、氷／塩酸(1:1)上に注いだ。溶液をジクロロメタンで2回抽出した。有機抽出物を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄して中性にし、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、真空中で濃縮して、純度80%の濃い褐色油状物を得た(単離収量=36g、%収率=74%)。こうして得た2-(2', 4'-ジイソプロピルベンゾイル)安息香酸は下記分析特性を示した：

#### 【0105】

#### 【外2】

IR: (ストレート), 2965, 1695, 1670, 1605  $\text{cm}^{-1}$ ,  
 $^1\text{H}$  NMR (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm : 7.98 (1H, dd,  $J = 1, 8$  Hz), 7.59 (1H, m), 7.52  
(1H, m), 7.37 (1H, dd,  $J = 1, 8$  Hz), 7.31 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz), 7.09 (1H, d,  $J = 8$   
Hz), 6.94 (1H, dd,  $J = 2, 8$  Hz), 3.82 (1H, m), 2.91 (1H, m), 1.25 (12H, m);  
 $^{13}\text{C}$  NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm : 198.6 (s), 170.9 (s), 153.2 (s), 151.0 (s),  
143.8 (s), 133.9 (s), 132.3 (d), 131.7 (d), 130.6 (d), 129.8 (d), 128.9 (s), 128.7  
(d), 125.0 (d), 122.7 (d), 34.3 (d), 29.0 (d), 24.1 (q), 24.1 (q), 23.7 (q), 23.7 (q);  
LREIMS:  $m/z$  (相対量) 310 (5,  $M^+$ ), 265 (43), 249 (45), 221 (100), 149  
(32), 84 (41), 49 (35).

### 【0106】

こうして得た生成物 (1. 15 g、3. 7 ミリモル) を火炎乾燥三首丸底フラスコ中で無水ピリジン (10 ml) 中に溶解させた。この溶液にゲラニオール (新たに蒸留した、0. 55 g、3. 6 ミリモル)、4-ジメチルアミノピリジン (D MAP、0. 10 g、0. 8 ミリモル) 及び 1, 3-ジシクロヘキシリカルボジイミド (DCC、0. 76 g、3. 7 ミリモル) を加えた。反応混合物を室温で一夜攪拌した。完了したら、反応混合物を薄片の氷 (20 g)、32% 塩酸 (24 g) 及び酢酸エチル (30 ml) 上に注ぎ、10 分間強力に攪拌した。溶液をジエチルエーテルで2回抽出し、有機相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、水で2回洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、真空下で濃縮した。生成物をペンタン中に再溶解させ、4°Cで晶出させ、セライトを通して濾過することによって精製した。濾過した溶液を真空中で濃縮し、更に普通相 (normal phase) シリカゲルクロマトグラフィー (20% ジエチルエーテル/ヘプタン) により精製した。ゲラニル 2-(2', 4'-ジイソプロピルベンゾイル) ベンゾエートを淡黄色油状物として単離した (単離収量 = 1. 08 g、% 収量 = 74. 5%) が、下記の分析データを有した：

### 【0107】

### 【外3】

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 7.76 (1H, dd, *J* = 3, 6 Hz), 7.51 (2H, m), 7.37 (1H, dd, *J* = 3, 6 Hz), 7.31 (1H, d, *J* = 2 Hz), 7.18 (1H, d, *J* = 8 Hz), 6.97 (1H, dd, *J* = 2, 8 Hz), 5.22 (1H, m), 5.04 (1H, m), 4.64 (2H, d, *J* = 7 Hz), 3.79 (1H, m), 2.92 (1H, m), 2.1-1.9 (4H, m), 1.74 (3H, br s), 1.62 (3H, br s), 1.58 (3H, br s), 1.28 (6H, d, *J* = 7 Hz), 1.25 (6H, d, *J* = 7 Hz);

<sup>13</sup>C NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 198.5 (s), 167.2 (s), 152.9 (s), 150.6 (s), 142.7 (s), 142.4 (s), 134.1 (s), 131.7 (s), 131.2 (s), 131.6 (d), 131.1 (d), 129.9 (d), 129.6 (d), 128.7 (d), 124.7 (d), 123.8 (d), 122.8 (d), 117.9 (d), 62.3 (t), 39.5 (t), 34.3 (d), 29.2 (d), 26.3 (t), 25.7 (q), 24.1 (q), 24.1 (q), 23.7 (q), 23.7 (q), 17.7 (q), 16.4 (q);

LREIMS: *m/z* (相対量) 446 (M<sup>+</sup>, <0.5), 309 (100), 265 (29), 249 (52), 231 (28), 221 (49), 149 (52), 93 (34), 69 (55), 41 (53).

### 【0108】

c) (E)-3, 3-ジメチル-5-(2', 2', 3'-トリメチル-3'-シクロペンテン-1'-イル)-4-ペンテン-2-イル-2-(2', 4'-ジイソプロピルベンゾイル)ベンゾエート(4)

2-(2', 4'-ジイソプロピルベンゾイル)安息香酸(0.3114 g、1.0ミリモル)を火炎乾燥三首丸底フラスコ中で無水ピリジン(2 ml)中に溶解させた。この溶液に Polyantoin<sup>(R)</sup>(0.2113 g、0.95ミリモル)、ポリスチレン樹脂上の4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)(0.168 g、0.34ミリモル)及び1, 3-ジイソプロピルカルボジイミド(DIC、120 μl、1.4ミリモル)を加えた。反応混合物を室温で無水窒素雰囲気下で6.8時間攪拌した。反応混合物を濾過し、0.5 M塩酸水溶液と酢酸エチル間で分配した。有機相を0.5 M塩酸で2回、次いで10%炭酸ナトリウム水溶液で1回洗浄した。酢酸エチル溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、最後に水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、真空中で濃縮した。生じたエステルを普通相シリカゲルクロマトグラフィー(2%酢酸エチル/シクロヘキサン)により精製して、2種類の立体異性体の1:1混合物が油状物として得られた(単離収量=0.14 g、%収量=27%)。

) が、これは下記の分析データを有した:

### 【0109】

#### 【外4】

IR: (ストレート) 2960, 1720, 1675 cm<sup>-1</sup>,

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 7.83 (m, 1H), 7.52 (m, 2H), 7.39 (m, 1H), 7.30 (d, 1H, J = 1 Hz), 7.12 (dd, 1H, J = 2, 8 Hz), 6.94 (dd, 1H, J = 2, 8 Hz), 5.39 (2H, m), 5.21 (1H, m), 4.82 (1H, m), 3.83 (1H, m), 2.90 (1H, m), 2.26 (1H, m), 2.17 (1H, m), 2.03 (1H, m), 1.59 (3H, br d, J = 1 Hz), 1.30 (6H, d, J = 7 Hz), 1.24 (6H, d, J = 7 Hz), 0.99, 0.99 (3H, d, J = 6 Hz), 0.97, 0.95 (6H, br s), 0.90, 0.87 (3H, s), 0.69, 0.69 (3H, s);

<sup>13</sup>C NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 198.5 (s), 166.5 (s), 152.8 (s), 150.8 (s), 148.1 (s), 143.0 (s), 136.7 (s), 136.6 (s), 134.3 (s), 131.9 (s), 131.5 (d), 131.0 (d), 129.8 (d), 129.5 (d), 129.5 (d), 129.3 (d), 128.8 (d), 124.8 (d), 122.6 (d), 121.5 (d), 78.3 (d), 78.2 (d), 54.3 (d), 48.1 (s), 48.1 (s), 39.9 (s), 35.5 (t), 34.4 (d), 29.1 (d), 25.4 (q), 24.2 (q), 24.2 (q), 23.7 (q), 23.7 (q), 23.4 (q), 23.2 (q), 20.5 (q), 14.8 (q), 14.7 (q), 12.7 (q);

Nanospray MS: m/z (相対量) 537.4 ([M + Na]<sup>+</sup>, 100), 515.2 ([M + H]<sup>+</sup>, 2).

### 【0110】

#### 例2

$\alpha$ -ケトエステルの製造

いくつかの前記  $\alpha$ -ケトエステルの合成に使用したビス(3, 7-ジメチル-6-オクテニル)オキサレートを、下記のようにして製造した。

### 【0111】

塩化オキサリル(1.0 ml、116ミリモル)をピリジン3.00 ml中のシトロネロール3.6. 3.7 g(233ミリモル)の攪拌溶液に0°Cで30分間にわたり滴加した。白色沈殿の形成が観察された。溶液を室温で一夜温めたままにし、水で急冷し、ジエチルエーテル(2×)、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(10%)(2×)、NaHCO<sub>3</sub>(10%)及び飽和NaClで抽出した。有機層をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で

乾燥させ、減圧で濃縮し、ショートプラグで濾過した ( $\text{SiO}_2$ 、ヘプタン/ジエチルエーテル)。カラムクロマトグラフィー ( $\text{SiO}_2$ 、ヘプタン/ジエチルエーテル) により無色油状物 18.55 g (43%) が得られた。

### 【0112】

#### 【外5】

IR (ストレート): 2965s, 2925s, 2873m, 2856m, 1770s, 1745s, 1457m, 1380m, 1347w, 1312m, 1250w, 1170s, 1122w, 1044w, 941m, 886w, 831w, 792w, 756w, 742w.

$^1\text{H}$  NMR (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.13-5.04 (m, 1 H); 4.40-4.23 (m, 2 H); 2.08-1.87 (m, 2 H); 1.85-1.71 (m, 1 H); 1.70-1.50 (m, 2 H); 1.68 (s, 3 H); 1.60 (s, 3 H); 1.43-1.29 (m, 1 H); 1.29-1.13 (m, 1 H); 0.94 (d,  $J=6.3$ , 3 H).

$^{13}\text{C}$  NMR (90.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 158.04 (s); 131.45 (s); 124.42 (d); 65.59 (t); 36.91 (t); 35.08 (t); 29.42 (d); 25.70 (q); 25.36 (t); 19.36 (q); 17.65 (q).

MS (EI): 336 ( $\text{M}^+$ , 0.1); 228 (0.1); 183 (0.1); 165 (0.1); 138 (18); 123 (30); 109 (16); 95 (38); 81 (51); 69 (100); 55 (30); 41 (46); 29 (5).

### 【0113】

a) 3, 7-ジメチル-6-オクテニル-2-オキソプロパノエート (5)

トルエン 150 ml 中の 2-オキソプロピオン酸 5.56 g (6.3 ミリモル) 及びシトロネロール 19.68 g (12.6 ミリモル) の攪拌溶液を、水の共沸除去しながら還流下で 3.5 時間加熱した。室温に冷却後、反応混合物をジエチルエーテル (2×)、10%  $\text{NaHCO}_3$ 、飽和  $\text{NaCl}$  で抽出し、乾燥させ ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、真空中で濃縮した。カラムクロマトグラフィー ( $\text{SiO}_2$ 、ペンタノン/エーテル 9 : 1) により無色油状物 2.81 g (20%) が得られた。

### 【0114】

#### 【外6】

UV/Vis (ヘキサン): 388 (sh, 3); 378 (sh, 5); 369 (sh, 8); 360 (sh, 10); 345 (14); 334 (14); 319 (sh, 12); 284 (sh, 9).

IR (ストレート): 2961m, 2915m, 2873m, 2856m, 1728s, 1454m, 1378m, 1357m, 1297m, 1266m, 1203w, 1134s, 1051m, 1024w, 982m, 937m, 830m, 771w, 720m, 663w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.15-5.03 (m, 1 H); 4.37-4.18 (m, 2 H); 2.47 (s, 3 H); 2.10-1.88 (m, 2 H); 1.87-1.71 (m, 1 H); 1.71-1.47 (m, 2 H); 1.68 (s, 3 H); 1.60 (s, 3 H); 1.46-1.28 (m, 1 H); 1.28-1.12 (m, 1 H); 0.94 (d, J = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 191.96 (s); 160.92 (s); 131.52 (s); 124.37 (d); 65.06 (t); 36.89 (t); 35.14 (t); 29.39 (d); 26.73 (q); 25.71 (q); 25.33 (t); 19.36 (q); 17.66 (q).

MS (EI): 226 (M<sup>+</sup>, 3); 209 (1); 208 (5); 198 (1), 184 (81); 183 (9); 165 (2); 156 (1); 155 (14); 139 (1); 138 (15); 137 (20); 136 (1); 124 (3); 123 (29); 121 (3); 111 (1); 110 (5); 109 (20); 99 (1); 97 (2); 96 (8); 95 (45); 94 (2); 93 (1); 91 (1); 90 (1); 84 (1); 83 (15); 82 (28); 81 (51); 80 (2); 79 (2); 77 (1); 71 (1); 70 (10); 69 (100); 68 (14); 67 (23); 66 (1); 65 (2); 57 (5); 56 (8); 55 (34); 54 (2); 53 (7); 44 (1); 43 (41); 42 (5); 41 (40); 40 (2); 39 (6); 29 (4); 27 (3).

### 【0115】

b) 3, 7-ジメチル-6-オクテニル-2-オキソブタノエート (6)

合成は、a) で前記したようにして、2-オキソ酪酸6.43 g (6.3ミリモル)、シトロネロール19.68 g (12.6ミリモル) 及びトルエン150 ml を用いて実施した(24時間)。カラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>、ペンタン/エーテル9:1)により無色油状物7.80 g (52%) が得られた。

### 【0116】

### 【外7】

UV/Vis (ヘキサン): 397 (sh, 1); 383 (sh, 3); 373 (sh, 6); 356 (sh, 12); 341 (16); 330 (16); 318 (sh, 14); 268 (sh, 12).

IR (ストレート): 2961m, 2914m, 2879m, 2857m, 1725s, 1456m, 1404w, 1379m, 1351w, 1273m, 1242m, 1173w, 1144m, 1097s, 1041m, 982m, 946w, 881w, 830m, 760w, 737w, 700m, 678m.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.14-5.02 (m, 1 H); 4.40-4.20 (m, 2 H); 2.86 (q, *J* = 7.3, 2 H); 2.09-1.88 (m, 2 H); 1.87-1.68 (m, 1 H); 1.68 (s, 3 H); 1.68-1.45 (m, 2 H); 1.60 (s, 3 H); 1.45-1.29 (m, 1 H); 1.29-1.15 (m, 1 H); 1.13 (*t*, *J* = 7.1, 3 H); 0.94 (d, *J* = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 195.09 (s); 161.32 (s); 131.51 (s); 124.40 (d); 64.87 (t); 36.90 (t); 35.17 (t); 32.89 (t); 29.40 (d); 25.71 (q); 25.34 (t); 19.37 (q); 17.66 (q); 6.97 (q).

MS (EI): 240 (M<sup>+</sup>, 1); 222 (3); 212 (2); 184 (1); 183 (8); 165 (1); 156 (1); 155 (12); 139 (3); 138 (20); 137 (15); 136 (1); 124 (3); 123 (31); 121 (3); 111 (2); 110 (4); 109 (16); 104 (2); 99 (1); 97 (3); 96 (9); 95 (43); 94 (3); 93 (2); 91 (1); 85 (1); 84 (2); 83 (17); 82 (31); 81 (51); 80 (3); 79 (2); 77 (1), 71 (1); 70 (8); 69 (100); 68 (13); 67 (19); 66 (1); 65 (2); 58 (2); 57 (63); 56 (7); 55 (30); 54 (2); 53 (6); 43 (6); 42 (4); 41 (38); 40 (1); 39 (5); 29 (17); 28 (2); 27 (5).

### 【0117】

c) 3, 7-ジメチル-6-オクテニル3-メチル-2-オキソペンタノエート  
(7)

合成は、a) で前記したようにして、トルエン130mL中の3-メチル-2-オキソペンタン酸4.85g (3.8ミリモル) 及びシトロネロール11.66g (7.4ミリモル) を用いて72時間実施した。カラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>、トルエン/EtOAc) により粗生成物10gが得られ、これを分別蒸留して無色油状物3.65g (36%) が得られた。

### 【0118】

### 【外8】

B.p. 94°C/2x10<sup>1</sup> Pa.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 4), 382 (sh, 10), 374 (sh, 10), 365 (sh, 10), 350 (sh, 20), 336 (20), 268 (sh, 30), 241 (sh, 180).

IR (ストレート): 2966s, 2929s, 2877m, 1749m, 1728s, 1460m, 1380m, 1267m, 1254m, 1165m, 1115w, 1087w, 1051m, 1001w, 961w, 829w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.12-5.04 (m, 1 H); 4.36-4.24 (m, 2 H); 3.18-3.06 (m, 1 H); 2.08-1.88 (m, 2 H); 1.86-1.67 (m, 2 H); 1.68 (s, 3 H); 1.65-1.10 (m, 5 H); 1.60 (s, 3 H); 1.28 (d, J = 6.8, 3 H); 0.94 (d, J = 6.4, 3 H); 0.92 (t, J = 7.6, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 198.22 (s); 162.21 (s); 131.51 (s); 124.40 (d); 64.74 (t); 43.64 (d); 36.92 (t); 35.23 (t); 29.43 (d); 25.71 (q); 25.36 (t); 24.93 (t); 19.35 (q); 17.66 (q); 14.55 (q); 11.35 (q).

MS (EI): 268 (M<sup>+</sup>, 1); 250 (1); 240 (1); 207 (1); 183 (2); 155 (2); 138 (10); 123 (14); 109 (7); 95 (18); 85 (32); 81 (26); 69 (51); 57 (100); 41 (53); 29 (18).

### 【0119】

d) 3, 7-ジメチル-6-オクテニル2-オキソペンタノエート (8)

合成は、a) で前記したようにして、2-オキソペンタン酸 4. 33 g (37 ミリモル) 及びシトロネロール 11. 65 g (75 ミリモル) を用いて実施した。カラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>、トルエン/EtOAc 及び SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/ジエチルエーテル) により粗生成物 3. 79 g が得られ、これを蒸留して (Kugelrohr) 無色油状物 2. 52 g (27%) が得られた。

### 【0120】

### 【外9】

UV/Vis (ヘキサン): 398 (sh, 1), 376 (sh, 10), 357 (sh, 10), 342 (sh, 20), 331 (20), 281 (sh, 20), 268 (sh, 30), 241 (sh, 280).

IR (ストレート): 2965s, 2931s, 2877m, 1750m, 1728s, 1457m, 1380m, 1287w, 1261m, 1178w, 1146w, 1118m, 1055m, 1037w, 943w, 832w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.13-5.03 (*m*, 1 H); 4.36-4.21 (*m*, 2 H); 2.80 (*t*, *J* = 7.1, 2 H); 2.10-1.89 (*m*, 2 H); 1.83-1.70 (*m*, 1 H); 1.68 (*s*, 3 H); 1.67 (*q*, *J* = 7.3, 2 H); 1.63-1.47 (*m*, 2 H); 1.60 (*s*, 3 H); 1.45-1.29 (*m*, 1 H); 1.28-1.12 (*m*, 1 H); 0.96 (*t*, *J* = 6.9, 3 H); 0.94 (*d*, *J* = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 194.63 (*s*); 161.44 (*s*); 131.52 (*s*); 124.40 (*d*); 64.88 (*t*); 41.21 (*t*); 36.91 (*t*); 35.19 (*t*); 29.43 (*d*); 25.71 (*q*); 25.35 (*t*); 19.37 (*q*); 17.67 (*q*); 16.54 (*t*); 13.52 (*q*).

MS (EI): 254 (M<sup>+</sup>, 1); 236 (2); 226 (1); 193 (1); 183 (6); 165 (1); 155 (7); 138 (15); 137 (10); 123 (26); 118 (3); 109 (17); 95 (41); 83 (15); 82 (32); 81 (54); 71 (87); 69 (100); 67 (23); 55 (34); 43 (66); 41 (72); 27 (14).

### 【0121】

e) 3, 7-ジメチル-6-オクテニル オキソ(フェニル)アセテート (9) THF 中の 1-ブロモベンゼン 3. 14 g (20 ミリモル) 及びマグネシウム 0. 55 g (22 ミリモル) から製造したグリニヤール試薬を、-78 °C で THF 50 mL 中の ビス (3, 7-ジメチル-6-オクテニル) オキサレート 8. 0 g (22 ミリモル) の攪拌溶液に滴加した。混合物を徐々に -10 °C に加熱し、NH<sub>4</sub>Cl の飽和溶液 25 ~ 30 mL で急冷し、30 分間攪拌したままにした。反応混合物をジエチルエーテル及び水 (3 ×) で抽出し、有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 上で乾燥させた。Lobarカラム (SiO<sub>2</sub> Merck、ヘプタン/ジエチルエーテル) を用いる MPLC により、純粋な生成物 3. 5 g (61%) が明るい黄色油状物として得られた。

### 【0122】

### 【外10】

UV/Vis (ヘキサン): 370 (sh, 30), 352 (40), 340 (sh, 40), 294 (sh, 1020), 252 (10350), 248 (10360).

IR (ストレート): 3065w, 2962s, 2926s, 2872m, 2855m, 1738s, 1693s, 1597m, 1581m, 1451m, 1379m, 1322m, 1313m, 1300m, 1246w, 1198s, 1175s, 1122w, 1042w, 1030w, 1003m, 998m, 941w, 831w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.04-7.97 (*m*, 2 H); 7.69-7.62 (*m*, 1 H); 7.55-7.45 (*m*, 2 H); 5.12-5.03 (*m*, 1 H); 4.50-4.36 (*m*, 2 H); 2.15-1.90 (*m*, 2 H); 1.90-1.75 (*m*, 1 H); 1.75-1.50 (*m*, 2 H); 1.66 (*s*, 3 H); 1.59 (*s*, 3 H); 1.45-1.32 (*m*, 1 H); 1.32-1.15 (*m*, 1 H); 0.96 (*d*, *J* = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 186.50 (*s*); 164.02 (*s*); 134.87 (*d*); 132.56 (*s*); 131.51 (*s*); 130.02 (*d*); 128.90 (*d*); 124.40 (*d*); 64.85 (*t*); 36.93 (*t*); 35.30 (*t*); 29.44 (*d*); 25.69 (*q*); 25.38 (*t*); 19.38 (*q*); 17.66 (*q*).

MS (EI): 288 (M<sup>+</sup>, 1); 270 (4); 260 (1); 227 (1); 215 (1); 187 (1); 183 (1); 174 (1); 165 (1); 155 (4); 152 (3); 138 (9); 137 (10); 134 (2); 123 (11); 109 (8); 106 (10); 105 (100); 96 (3); 95 (20); 83 (3); 82 (12); 81 (24); 80 (2); 78 (3); 77 (36); 70 (3); 69 (26); 68 (5); 67 (10); 57 (3); 56 (3); 55 (11); 53 (3); 51 (10); 43 (4); 42 (3); 41 (28); 39 (5); 29 (4); 27 (4).

### 【0123】

f) 3, 7-ジメチル-6-オクテニル(4-アセチルフェニル)オキソアセテート(10)

第1工程で、2-(4-ブロモメチル)-2-メチル-1, 3-ジオキソランを下記のようにして製造した。4-ブロモアセトフェノン10.0 g (50ミリモル)、エチレングリコール7.0 g (112ミリモル)及びp-トルエンスルホン酸の結晶数個をトルエン100mL中に溶解させ、水の共沸蒸留除去しながら還流下で一夜加熱した。室温に冷却後、反応混合物を真空中で濃縮した。カラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/ジエチルエーテル)により、容易に晶出する無色油状物11.4 g (93%)が得られた。

### 【0124】

### 【外11】

UV/Vis (ヘキサン): 287 (sh, 400), 274 (sh, 1300), 270 (sh, 1800), 259 (sh, 6700), 252 (7800), 227 (sh, 61800), 220 (75600), 217 (sh, 75000).

IR (ストレート): 3084w, 3060w, 2990m, 2957s, 2928s, 2890s, 2856m, 2670w, 1911w, 1691m, 1657w, 1591m, 1575w, 1482m, 1470w, 1443m, 1393m, 1373m, 1249m, 1222w, 1196s, 1144m, 1118m, 1092m, 1079m, 1040s, 1010s, 947m, 873s, 826s.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.49-7.42 (m, 2 H); 7.39-7.32 (m, 2 H); 4.08-3.96 (m, 2 H); 3.80-3.69 (m, 2 H); 1.62 (s, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 142.49 (s); 131.30 (d); 127.17 (d); 121.86 (s); 108.43 (s); 64.47 (t); 27.52 (q).

MS (EI): 244, 242 (M<sup>+</sup>, 1, 1); 230 (14); 229 (97); 227 (100); 213 (5); 211 (5); 186 (4); 185, 183 (51, 53); 171 (2); 169 (2); 157, 155 (14, 14); 148 (4); 133 (5); 105 (2); 104 (8); 103 (9); 102 (8); 101 (2); 89 (3); 87 (26); 78 (2); 77 (12); 76 (16); 75 (14); 74 (7); 73 (2); 63 (4); 62 (2); 51 (7); 50 (13); 43 (41); 39 (3); 29 (7).

### 【0125】

次いで、こうして得た化合物を、3, 7-ジメチル-6-オクテニル [4-(2-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-イル) フェニル] オキソアセテートの合成用の出発生成物として使用した。合成は e) で前記したようにして、前記で製造したジオキソラン 4. 66 g (20ミリモル)、マグネシウム 0. 54 g (22ミリモル) 及びビス (3, 7-ジメチル-6-オクテニル) オキサレート 8. 0 g (22ミリモル) を用いて実施した。カラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/ジエチルエーテル) により、生成物 4. 35 g (58%) が僅かに黄色い油状物として得られた。

### 【0126】

### 【外12】

UV/VIS (ヘキサン): 370 (sh, 40), 353 (60), 340 (sh, 60), 296 (sh, 1300), 258 (13890).

IR (ストレート): 2963s, 2926s, 1736s, 1690s, 1607s, 1573m, 1505w, 1455m, 1407m, 1374m, 1347w, 1314m, 1294w, 1250m, 1199s, 1175s, 1146w, 1122w, 1100w, 1078m, 1039m, 1018w, 989m, 948w, 890w, 876m, 861m, 833w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.98 (d, *J* = 8.3, 2 H); 7.62 (d, *J* = 8.7, 2 H); 5.12-5.04 (*m*, 1 H); 4.50-4.36 (*m*, 2 H); 4.13-4.00 (*m*, 2 H); 3.82-3.70 (*m*, 2 H); 2.10-1.90 (*m*, 2 H); 1.90-1.75 (*m*, 1 H); 1.72-1.54 (*m*, 2 H); 1.67 (*s*, 3 H); 1.65 (*s*, 3 H); 1.60 (*s*, 3 H); 1.45-1.32 (*m*, 1 H); 1.30-1.16 (*m*, 1 H); 0.96 (d, *J* = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 186.04 (*s*); 163.97 (*s*); 150.64 (*s*); 132.12 (*s*); 131.53 (*s*); 130.15 (*d*); 125.97 (*d*); 124.39 (*d*); 108.39 (*s*); 64.89 (*t*); 64.65 (2x) (*t*); 36.93 (*t*); 35.30 (*t*); 29.44 (*d*); 27.38 (*q*); 25.70 (*q*); 25.37 (*t*); 19.38 (*q*); 17.66 (*q*).

MS (EI): 374 (M<sup>+</sup>, 7); 359 (8); 356 (3); 289 (1); 220 (2); 205 (1); 192 (32); 191 (100); 176 (2); 160 (2); 155 (2); 148 (24); 138 (16); 133 (6); 123 (14); 119 (76); 109 (9); 104 (15); 95 (22); 91 (8); 87 (18); 81 (30); 69 (26); 55 (10); 43 (12); 41 (21); 29 (3).

### 【0127】

3, 7-ジメチル-6-オクテニル(4-アセチルフェニル)オキソアセテート(10)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 ml (50%)を、THF 30 ml 中の前記工程で得た生成物4.2 g (13ミリモル)の溶液に加えた。反応混合物を40°Cで5時間加熱し、次いでジエチルエーテル(2×)、NaHCO<sub>3</sub> (2×)及びNaCl (2×)の飽和溶液で抽出した。有機層をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥させ、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/ジエチルエーテル)により、黄色油状物2.0 g (47%)が得られた。

### 【0128】

### 【外13】

UV/Vis (ヘキサン): 384 (sh, 60), 367 (sh, 100), 343 (sh, 150), 310 (sh, 1230), 301 (sh, 1660), 266 (17910), 260 (18440).

IR (ストレート): 3051w, 2964s, 2926s, 2872m, 2856m, 1736s, 1693s, 1607w, 1570m, 1500m, 1457m, 1434m, 1407m, 1379m, 1359m, 1318m, 1307m, 1260s, 1199s, 1176s, 1117w, 1075m, 992s, 959m, 861m, 832m.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.17-8.02 (*m*, 4 H); 5.12-5.04 (*m*, 1 H); 4.53-4.37 (*m*, 2 H); 2.66 (*s*, 3 H); 2.14-1.90 (*m*, 2 H); 1.90-1.75 (*m*, 1 H); 1.73-1.53 (*m*, 2 H); 1.67 (*s*, 3 H); 1.60 (*s*, 3 H); 1.46-1.32 (*m*, 1 H); 1.32-1.12 (*m*, 1 H); 0.96 (*d*, *J*=6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.19 (*s*); 185.55 (*s*); 163.25 (*s*); 141.33 (*s*); 135.67 (*s*); 131.57 (*s*); 130.28 (*d*); 128.56 (*d*); 124.34 (*d*); 65.19 (*t*); 36.91 (*t*); 35.26 (*t*); 29.43 (*d*); 26.94 (*q*); 25.70 (*q*); 25.35 (*t*); 19.37 (*q*); 17.67 (*q*).

MS (EI): 330 (M<sup>+</sup>, 4); 312 (1); 302 (1); 281 (1); 269 (1); 194 (4); 193 (2); 183 (1); 176 (2); 165 (1); 161 (1); 155 (2); 149 (5); 148 (43); 147 (100); 138 (4); 137 (11); 133 (1); 132 (2); 123 (10); 120 (4); 119 (11); 110 (2); 109 (10); 105 (2); 104 (12); 96 (4); 95 (21); 91 (15); 83 (5); 82 (13); 81 (29); 77 (6); 76 (8); 69 (38); 68 (5); 67 (11); 65 (3); 57 (3); 56 (3); 55 (12); 53 (3); 50 (3); 43 (15); 41 (30); 39 (5); 29 (4); 27 (3).

### 【0129】

g) 3, 7-ジメチル-6-オクテニル-3-メチル-2-オキソヘキサデカノエート (1.1)

化合物をe)で前記したようにして、2-ブロモテトラデカン5.0 g (1.8ミリモル)、マグネシウム0.58 g (2.4ミリモル)及びビス(3,7-ジメチル-6-オクテニル)オキサレート7.32 g (2.0 mol)を用いて製造した。カラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/ジエチルエーテル)により、無色油状物2.52 g (34%)が得られた。

### 【0130】

### 【外14】

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 4), 383 (sh, 10), 373 (sh, 10), 365 (sh, 20), 349 (sh, 20), 336 (20), 284 (sh, 10), 269 (sh, 20), 241 (sh, 140).

IR (ストレート): 3440w, 2958s, 2924s, 2854s, 2730w, 1749s, 1725s, 1460m, 1378m, 1350w, 1266m, 1173w, 1146w, 1112w, 1053m, 1032m, 943w, 887w, 830w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.13-5.04 (*m*, 1 H); 4.36-4.23 (*m*, 2 H); 3.23-3.10 (*m*, 1 H); 2.10-1.87 (*m*, 2 H); 1.87-1.64 (*m*, 1 H); 1.68 (*s*, 3 H); 1.64-1.47 (*m*, 2 H); 1.60 (*s*, 3 H); 1.46-1.16 (*m*, 24 H); 1.13 (*d*, *J* = 6.7, 3 H); 0.94 (*d*, *J* = 6.3, 3 H); 0.88 (*t*, *J* = 6.9, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 198.33 (*s*); 162.20 (*s*); 131.50 (*s*); 124.40 (*d*); 64.75 (*t*); 42.21 (*d*); 36.93 (*t*); 35.23 (*t*); 31.92 (*t*); 29.68 (*t*); 29.66 (2x) (*t*); 29.59 (2x) (*t*); 29.45 (2x) (*t*); 29.37 (*t*); 27.01 (*t*); 25.71 (*q*); 25.37 (*t*); 22.70 (*t*); 19.35 (*q*); 17.66 (*q*); 15.01 (*q*); 14.12 (*q*).

MS (EI): 408 (M<sup>+</sup>, 1); 390 (1); 380 (1); 347 (1); 294 (1); 272 (1); 255 (4); 205 (1); 197 (3); 184 (2); 183 (12); 165 (1); 155 (8); 141 (4); 139 (9); 138 (76); 137 (21); 127 (7); 123 (46); 113 (9); 109 (19); 99 (15); 96 (15); 95 (57); 94 (8); 85 (47); 83 (25); 82 (52); 81 (89); 80 (14); 71 (65); 70 (10); 69 (100); 68 (10); 67 (18); 57 (94); 56 (17); 55 (51); 43 (61); 41 (69); 39 (7); 29 (15); 27 (6).

### 【0131】

h) 3, 7-ジメチル-6-オクテニル 2-オキソヘキサデカノエート (12)

化合物をe)で前記したようにして、1-ブロモテトラデカン5.54 g (20ミリモル)、マグネシウム0.54 g (22.5ミリモル) 及びビス(3,7-ジメチル-6-オクテニル)オキサレート8.0 g (22ミリモル) を用いて製造した。カラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/ジエチルエーテル)により、無色油状物3.21 g (39%) が得られた。

### 【0132】

### 【外15】

UV/Vis (ヘキサン): 376 (sh, 10), 359 (sh, 20), 343 (sh, 20), 279 (260), 272 (sh, 250), 242 (530).

IR (ストレート): 2958m, 2924s, 2854s, 1728s, 1465m, 1458m, 1400w, 1378m, 1271m, 1128w, 1088w, 1062m, 945w, 831w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.12-5.03 (m, 1 H); 4.35-4.21 (m, 2 H); 2.81 (t, J = 7.3, 2 H); 2.09-1.88 (m, 2 H); 1.87-1.69 (m, 1 H); 1.68 (s, 3 H); 1.69-1.47 (m, 2 H); 1.60 (s, 3 H); 1.45-1.14 (m, 26 H); 0.94 (d, J = 6.3, 3 H); 0.88 (t, J = 6.9, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 194.77 (s); 161.48 (s); 131.49 (s); 124.41 (d); 64.86 (t); 39.38 (t); 36.93 (t); 35.20 (t); 31.96 (t); 29.68 (3x) (t); 29.61 (t); 29.45 (2x) (t); 29.39 (t); 29.33 (t); 29.01 (t); 25.71 (q); 25.37 (t); 23.05 (t); 22.71 (t); 19.38 (q); 17.66 (q); 14.12 (q).

MS (EI): 390 (1), 225 (11), 183 (14), 165 (1), 155 (8), 139 (7), 138 (55), 137 (28), 124 (6), 123 (52), 121 (5), 111 (4), 110 (7), 109 (27), 97 (9), 96 (16), 95 (70), 94 (8), 85 (16), 83 (28), 82 (50), 81 (97), 80 (10), 71 (26), 70 (11), 69 (100), 68 (11), 67 (21), 57 (54), 56 (12), 55 (47), 43 (48), 42 (10), 41 (55), 39 (7), 29 (12).

### 【0133】

i) 3, 7-ジメチル-6-オクテニル(シクロヘキシリ)オキソアセテート(13)

化合物をe)で前記したようにして、新たに蒸留した1-ブロモシクロヘキサン3.24 g (20ミリモル)、マグネシウム0.55 g (22ミリモル)及びビス(3,7-ジメチル-6-オクテニル)オキサレート8.0 g (22ミリモル)を用いて製造した。Lobarカラム(SiO<sub>2</sub> Merck、ヘプタン/ジエチルエーテル)を用いるMPLCにより、純粋な生成物1.69 g (29%)が無色油状物として得られた。

### 【0134】

### 【外16】

UV/Vis (ヘキサン): 394(sh, 4), 375 (sh, 11), 366 (sh, 14), 350 (sh, 18), 338 (19).  
 IR (ストレート): 2932s, 2856m, 1747m, 1727s, 1451m, 1379m, 1311w, 1276m, 1230m,  
 1183w, 1173w, 1140m, 1118w, 1082m, 1067m, 1050w, 1029w, 997m, 942w,  
 895w, 837w.  
<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.12-5.04 (m, 1 H); 4.36-4.22 (m, 2 H); 3.07-2.95 (m,  
 1 H); 2.09-1.85 (m, 4 H); 1.85-1.64 (m, 3 H); 1.68 (s, 3 H); 1.64-1.47 (m, 2 H);  
 1.60 (s, 3 H); 1.43-1.13 (m, 8 H); 0.93 (d, J = 6.3, 3 H).  
<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.65 (s); 162.17 (s); 131.51 (s); 124.39 (d); 64.71  
 (t); 46.34 (d); 36.91 (t); 35.21 (t); 29.44(d); 27.46 (t); 25.72 (t); 25.36 (t); 25.30  
 (t); 19.35 (q); 17.66 (q).  
 MS (EI): 294 (M<sup>+</sup>, 1); 276 (1); 266 (1); 233 (1); 193 (1); 183 (4); 165 (1); 155 (2);  
 139 (2); 138 (13); 137 (4); 123 (14); 112 (2); 111 (16); 110 (3); 109 (6); 96 (4);  
 95 (16); 94 (2); 84 (7); 83 (100); 82 (15); 81 (22); 80 (3); 70 (2); 69 (29); 68  
 (4); 67 (11); 56 (4); 55 (42); 54 (3); 53 (5); 43 (4); 42 (4); 41 (38); 39 (8); 29  
 (6); 27 (4).

### 【0135】

k) (E)-3, 7-ジメチル-2, 6-オクタジエニル(シクロヘキシル)オキソアセテート(14)

第1工程で、エチル(シクロヘキシル)オキソアセテートを下記のようにして製造した。THF 70 ml 中の1-ブロモシクロヘキサン24.45 g (0.18モル) 及びマグネシウム4.32 g (0.15モル) から製造したグリニヤール試薬を-70°CでTHF 150 ml 中の蔥酸ジエチル14.6 g (0.10モル) の攪拌溶液に滴加した(40分間の間に)。沈殿の形成が観察され、THFを更に100 ml 加えた。混合物を徐々に-10°Cに加温し、氷上に注ぎ、NaClで飽和し、ジエチルエーテル(2×)で抽出し、NH<sub>4</sub>Clの飽和溶液(2×)及び水で洗浄した(pH=7)。有機相をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥させ、濃縮した。分別蒸留により無色油状物9.86 g (54%) が得られた。

### 【0136】

### 【外17】

B.p. 54°C/0.1-1.5 mbar.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 5); 375 (sh, 10); 366 (sh, 15); 350 (sh, 20); 337 (20); 285 (sh, 7).

IR (ストレート): 2982w, 2930m, 2854m, 1722s, 1449m, 1366w, 1272m, 1229m, 1184w, 1140m, 1112w, 1081m, 1066s, 1014m, 991m, 923w, 894w, 855w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.32 (*q*, *J* = 7.1, 2 H); 3.1-2.97 (*m*, 1 H); 1.97-1.85 (*m*, 2 H); 1.85-1.74 (*m*, 2 H); 1.74-1.64 (*m*, 1 H); 1.45-1.13 (*m*, 5 H); 1.37 (*t*, *J* = 7.1, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.65 (*s*); 162.03 (*s*); 62.19 (*t*); 46.29 (*d*); 27.51 (*t*); 25.73 (*t*); 25.32 (*t*); 14.06 (*q*).

MS (EI): 184 (M<sup>+</sup>, 2); 112 (3); 111 (33); 110 (3); 84 (6); 83 (100); 81 (3); 79 (2); 77 (1); 68 (1); 67 (5); 65 (1); 56 (3); 55 (54); 54 (5); 53 (5); 51 (1); 43 (2); 42 (3); 41 (23); 40 (2); 39 (12); 30 (1); 29 (20); 28 (3); 27 (13); 26 (1).

### 【0137】

(E)-3, 7-ジメチル-2, 6-オクタジエニル(シクロヘキシル)オキソアセテート(14)

シクロヘキサン150m1中の前記で得た生成物25.20g(137ミリモル)、ゲラニオール25.56g(166ミリモル)及びNaOCH<sub>3</sub>1m1(メタノール中30%)の溶液を、還流下で一夜加熱した。室温に冷却後、反応混合物をエーテル中に入れ、NaCl(pH=7)の飽和溶液、乾燥させ(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、濾過し、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/エーテル9:1)及び分別蒸留により、無色油状物23.36g(58%)が得られた。

### 【0138】

### 【外18】

B.p. 130°C/0.1 mbar.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 5); 384 (sh, 8); 375 (sh, 14); 366 (sh, 17); 358 (sh, 20); 350 (sh, 22); 336 (24).

IR (ストレート): 2926m, 2853m, 1743m, 1721s, 1670w, 1449m, 1376m, 1341w, 1331w, 1309w, 1273m, 1267m, 1227m, 1183w, 1139m, 1111w, 1080m, 1063s, 1027w, 993s, 915m, 895w, 830w, 805w, 787w, 739w, 729w, 718w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.45-5.35 (m, 1 H); 5.12-5.03 (m, 1 H); 4.76 (d, J = 7.1, 2 H); 3.09-2.95 (m, 1 H); 2.17-1.98 (m, 4 H); 1.98-1.85 (m, 2 H); 1.84-1.75 (m, 2 H); 1.74 (s, 3 H); 1.73-1.62 (m, 1 H); 1.68 (s, 3 H); 1.60 (s, 3 H); 1.43-1.14 (m, 5 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.70 (s); 162.08 (s); 143.97 (s); 131.97 (s); 123.59 (d); 117.16 (d); 62.90 (t); 46.38 (d); 39.55 (t); 27.49 (t); 26.23 (t); 25.73 (t); 25.67 (q); 25.31 (t); 17.69 (q); 16.58 (q).

MS (EI): 292 (M<sup>+</sup>, 1); 205 (1); 179 (1); 138 (3); 137 (24); 136 (4); 135 (3); 123 (1); 122 (1); 121 (2); 112 (1); 111 (9); 107 (2); 105 (1); 96 (1); 95 (9); 94 (1); 93 (9); 92 (2); 91 (3); 84 (4); 83 (54); 82 (4); 81 (55); 80 (2); 79 (4); 77 (3); 70 (6); 69 (100); 68 (12); 67 (12); 65 (1); 56 (1); 55 (24); 54(2); 53 (6); 43 (2); 42 (2); 41 (25); 40 (1); 39 (5); 29 (2); 27 (2).

### 【0139】

#### I) デシル (シクロヘキシル) オキソアセテート (15)

合成は、k) で前記したようにして、エチル (シクロヘキシル) オキソアセテート 6.21 g (33.4ミリモル)、デカノール 5.75 g (36.4ミリモル)、NaOCH<sub>3</sub> 0.5 ml (メタノール中 30%) 及びシクロヘキサン 50 ml を用いて行った。分別蒸留により無色油状物 3.85 g (39%) が得られた。

### 【0140】

#### 【外19】

B.p. 118-126°C/0.2 mbar.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 4); 382 (sh, 8); 376 (sh, 11); 367 (sh, 14); 358 (sh, 17); 350 (sh, 19); 336 (19); 314 (sh, 17); 302 (sh, 15).

IR (ストレート): 2924s, 2852m, 1745m, 1723s, 1466m, 1450m, 1377w, 1330w, 1310w, 1290w, 1274m, 1229m, 1183w, 1139m, 1117w, 1082m, 1065m, 1028w, 995m, 929w, 895w, 867w, 802w, 785w, 720m, 662w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.24 (*t*, *J* = 6.7, 2 H); 3.07-2.96 (*m*, 1 H); 1.98-1.85 (*m*, 2 H); 1.85-1.60 (*m*, 5 H); 1.44-1.14 (*m*, 19 H); 0.88 (*t*, *J* = 6.9, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.70 (*s*); 162.22 (*s*); 66.27 (*t*); 46.37 (*d*); 31.90 (*t*); 29.51 (*t*); 29.49 (*t*); 29.30 (*t*); 29.17 (*t*); 28.42 (*t*); 27.48 (*t*); 25.80 (*t*); 25.74 (*t*); 25.32 (*t*); 22.69 (*t*); 14.11 (*q*).

MS (EI): 296 (M<sup>+</sup>, 2); 185 (1); 158 (1); 156 (1); 112 (7); 111 (88); 110 (3); 85 (2); 84 (7); 83 (100); 81 (1); 79 (1); 71 82); 70 (1); 69 (2); 68 (1); 67 (3); 57 (5); 56 (3); 55 (23); 54 (1); 53 (1); 43 (7); 42 (2); 41 (10); 39 (2); 29 (2); 27 (1).

### 【0141】

m) 4-メトキシベンジル (シクロヘキシル) オキソアセテート (16)

合成は、k) で前記したようにして、エチル (シクロヘキシル) オキソアセテート 6.62 g (35.9 ミリモル)、4-メトキシベンジルアルコール 6.06 g (43.9 ミリモル)、NaOCH<sub>3</sub> 0.5 ml (メタノール中 30%) 及びシクロヘキサン 5.0 ml を用いて行った。カラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/エーテル 7 : 3) により純粋な生成物の一つのフラクションが純度の低いもう一つのフラクションと一緒に得られた。後者を再びカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/エーテル 8 : 2) にかけることによって、純粋な生成物全量 1.15 g (12%) が僅かに黄色い油状物として得られた。

### 【0142】

### 【外20】

UV/Vis (ヘキサン): 395 (sh, 5); 375 (sh, 15); 367 (sh, 18); 360 (sh, 21); 352 (sh, 24); 337 (26); 324 (sh, 25); 312 (sh, 24); 288 (sh, 230); 280 (1520); 274 (1790); 268 (sh, 1590); 265 (sh, 1520); 259 (sh, 1170).

IR (ストレート): 3001w, 2929m, 2853m, 1806w, 1721s, 1612m, 1586m, 1514s, 1461m, 1449m, 1424w, 1369w, 1303m, 1271m, 1246s, 1225s, 1174s, 1138s, 1112m, 1080m, 1063s, 1031s, 996s, 984s, 946w, 916w, 895m, 849w, 821s, 755w, 719w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.38-7.30 (m, 2 H); 6.94-6.85 (m, 2 H); 5.21 (s, 2 H); 3.81 (s, 3 H); 3.08-2.94 (m, 1 H); 1.98-1.83 (m, 2 H); 1.83-1.71 (m, 2 H); 1.71-1.56 (m, 1 H); 1.41-1.10 (m, 5 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.39 (s); 161.94 (s); 160.04 (s); 130.51 (d); 126.81 (s); 114.08 (d); 67.58 (t); 55.31 (q); 46.41 (d); 27.46 (t); 25.70 (t); 25.27 (t).

MS (EI): 276 (M<sup>+</sup>, 1); 135 (1); 123 (1); 122 (10); 121 (100); 111 (2); 107 (1); 106 (2); 94 (1); 92 (1); 91 (3); 90 (1); 89 (1); 83 (7); 78 (5); 77 (4); 65 (1); 55 (9); 53 (1); 52 (1); 51 (1); 41 (3); 39 (2).

### 【0143】

n) 3-(4-t-ブチルフェニル)-2-メチルプロピルシクロヘキシリ（オキソ）アセテート（17）

合成は、k) で前記したようにして、エチル（シクロヘキシリ）オキソアセテート4.8 g (26.1ミリモル)、3-(4-t-ブチルフェニル)-2-メチルプロパノール4.0 g (21.5ミリモル) [ (±)-3-(4-t-ブチルフェニル)-2-メチルプロパノール (Liliac<sup>(R)</sup>) のエーテル中の LiliacH<sub>4</sub> を用いる還元により得た]、NaOCH<sub>3</sub> 0.5 ml (メタノール中 30%) 及びシクロヘキサン 40 ml を用いて行った。カラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/エーテル 8:2) により無色油状物 3.43 g (46%) が得られた。

### 【0144】

### 【外21】

UV/Vis (ヘキサン): 393 (sh, 4); 384 (sh, 7); 375 (sh, 12); 366 (sh, 15); 357 (sh, 18); 351 (sh, 20); 336 (22); 322 (sh, 20); 271 (270); 263 (330); 257 (280); 251 (240); 244 (sh, 240).

IR (ストレート): 3089w, 3055w, 3021w, 2953m, 2928m, 2855m, 1723s, 1512m, 1450m, 1410w, 1387w, 1364w, 1310w, 1270m, 1226m, 1183w, 1139m, 1112w, 1079m, 1064m, 998m, 963w, 954w, 919w, 892w, 843w, 800w, 718w, 674w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.35-7.27 (m, 2 H); 7.12-7.05 (m, 2 H); 4.14 (ABX, J = 10.7, 5.6, 1 H); 4.07 (ABX, J = 10.7, 6.7, 1 H); 3.06-2.95 (m, 1 H); 2.70 (ABX, J = 13.7, 6.5, 1 H); 2.48 (ABX, J = 13.7, 7.7, 1 H); 2.28-2.12 (m, 1 H); 1.97-1.86 (m, 2 H); 1.86-1.74 (m, 2 H); 1.74-1.63 (m, 1 H); 1.45-1-15 (m, 5 H); 1.31 (s, 9 H); 0.98 (d, J = 6.7, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.52 (s); 162.24 (s); 149.01 (s); 136.34 (s); 128.75 (d); 125.27 (d); 70.11 (t); 46.44 (d); 39.08 (t); 34.43 (d); 34.38 (s); 31.39 (q); 27.44 (t); 25.71 (t); 25.30 (t); 16.77 (q).

MS (EI): 345 ([M+H]<sup>+</sup>, 1); 344 (M<sup>+</sup>, 6); 330 (1); 329 (6); 234 (9); 233 (52); 231 (4); 217 (2); 190 (1); 189 (10); 188 (27); 178 (2); 177 (13); 175 (2); 174 (7); 173 (31); 161 (1); 160 (1); 159 (5); 148 (6); 147 (45); 146 (1); 145 (8); 133 (3); 132 (23); 131 (29); 130 (1); 129 (2); 128 (2); 127 (1); 119 (4); 118 (3); 117 (19); 116 (3); 115 (5); 112 (3); 111 (40); 110 (1); 105 (5); 104 (2); 103 (1); 91 (9); 84 (7); 83 (100); 81 (1); 79 (1); 77 (1); 67 (1); 65 (1); 57 (14); 55 (20); 54 (1); 53 (1); 41 (9); 39 (2); 29 (2).

### 【0145】

o) (1R, 3R, 4S)-3-p-メンタニル(シクロヘキシリ)オキソアセテート(18)

合成は、k)で前記したようにして、シクロヘキサン150ml中のエチル(シクロヘキシリ)オキソアセテート25.03g(136ミリモル)、(-)-メントール25.70g(165ミリモル)及びNaOCH<sub>3</sub>1ml(メタノール中30%)を用いて行った。分別蒸留により無色油状物23.14g(58%)が得られた。

### 【0146】

### 【外22】

B.p. 122°C/0.33 mbar.

UV/Vis (ヘキサン): 394(sh, 5); 383 (sh, 8); 375 (sh, 12); 366 (sh, 16); 360 (sh, 18); 351 (sh, 20); 337 (22).

IR (ストレート): 2949m, 2928m, 2854m, 1717s, 1450m, 1387w, 1370m, 1332w, 1311w, 1274m, 1230m, 1181w, 1139m, 1111w, 1081m, 1064m, 1037w, 1027w, 1006w, 995s, 980m, 951m, 912m, 894m, 869w, 844m, 802w, 787w, 717m.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.83 (*td*, *J* = 10.9, 4.36, 1 H); 3.05-2.94 (*m*, 1 H); 2.08-1.99 (*m*, 1 H); 1.96-1.62 (*m*, 8 H); 1.59-1.45 (*m*, 2 H); 1.44-0.99 (*m*, 7 H); 0.93 (*d*, *J* = 6.7, 3 H); 0.90 (*d*, *J* = 7.1, 3 H); 0.77 (*d*, *J* = 7.1, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 198.09 (*s*); 162.16 (*s*); 76.71 (*d*); 46.79 (*d*); 46.32 (*d*); 40.49 (*t*); 34.10 (*t*); 31.50 (*d*); 27.37 (*t*); 26.25 (*d*); 25.76 (*t*); 25.32 (*t*); 25.26 (*t*); 23.38 (*t*); 21.95 (*q*); 20.67 (*q*); 16.17 (*q*).

MS (EI): 294 (M<sup>+</sup>, 1); 250 (1); 167 (1); 154 (4); 140 (4); 139 (33); 138 (8); 137 (1); 123 (2); 112 (1); 111 (9); 110 (1); 109 (1); 98 (1); 97 (16); 96 (1); 95 (5); 84 (7); 83 (100); 82 (2); 81 (12); 80 (1); 79 (2); 71 (3); 70 (1); 69 (19); 68 (1); 67 (5); 57 (13); 56 (2); 55 (33); 54 (2); 53 (2); 43 (5); 42 (1); 41 (11); 39 (2); 29 (2); 27 (1).

### 【0147】

p) 2-ペンチル-1-シクロペンチル(シクロヘキシル)オキソアセテート(19)

合成は、k)で前記したようにして、シクロヘキサン50m1中のエチル(シクロヘキシル)オキソアセテート6.62g(3.6ミリモル)、2-ペンチルシクロペンタノール6.80g(4.4ミリモル)及びNaOCH<sub>3</sub>1m1(メタノール中30%)を用いて24時間行った。カラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/エーテル8:2)により黄色油状物(ジアステレオマーの混合物)5.91g(55%)が得られた。UV/VISスペクトルは着色不純物の存在を示した。

### 【0148】

### 【外23】

UV/Vis (ヘキサン): 395 (sh, 4); 383 (sh, 7); 374 (sh, 11); 366 (sh, 14); 358 (sh, 16); 349 (sh, 19); 320 (sh, 23); 303 (sh, 34); 289 (sh, 43).

IR (ストレート): 2924m, 2853m, 1806w, 1719s, 1461w, 1449m, 1376w, 1311w, 1275m, 1254w, 1229m, 1183w, 1139m, 1116w, 1081m, 1064m, 1028w, 996m, 968w, 925w, 894w, 844w, 724w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.35-5.28 (m, 1 H); 4.96-4.89 (m, 1 H); 3.05-2.88 (m, 2 H); 2.10-1.55 (m, 10 H); 1.53-1.10 (m, 13 H); 0.93-0.80 (m, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.99 (s); 162.29 (s); 162.26 (s); 83.72 (d); 80.36 (d); 46.58 (d); 46.42 (d); 45.39 (d); 44.81 (d); 33.49 (t); 32.53 (t); 32.07 (t); 31.94 (t); 31.80 (t); 30.20 (t); 29.61 (t); 29.12 (t); 28.18 (t); 27.60 (t); 27.46 (t); 27.38 (t); 25.32 (t); 22.76 (t); 22.59 (t); 22.03 (t); 14.05 (q).

MS (EI): 167 (1); 140 (1); 139 (8); 138 (7); 123 (1); 112 (1); 111 (11); 110 (1); 109 (1); 98 (2); 97 (25); 96 (2); 95 (3); 84 (7); 83 (100); 82 (5); 81 (4); 79 (2); 71 (4); 70 (2); 69 (22); 68 (2); 67 (9); 66 (1); 65 (1); 57 (11); 56 (2); 55 (29); 54 (3); 53 (2); 43 (4); 42 (1); 41 (12); 39 (3); 29 (3); 27 (1).

### 【0149】

q) 4-(1, 1-ジメチルプロピル)-1-シクロヘキシリ（シクロヘキシリ）オキソアセテート（20）

合成は、k) で前記したようにして、シクロヘキサン50mL中のエチル（シクロヘキシリ）オキソアセテート6.62g（36ミリモル）、4-(1, 1-ジメチルプロピル)-1-シクロヘキサノール7.40g（43.5ミリモル）及びNaOCH<sub>3</sub>1mL（メタノール中30%）を用いて行った。カラムクロマトグラフィー（SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/エーテル8:2）により僅かに黄色の油状物4.78g（43%）がシス/トランス異性体（≈38:62）として得られた。

### 【0150】

### 【外24】

UV/Vis (ヘキサン): 394(sh, 4); 385 (sh, 7); 375 (sh, 12); 367 (sh, 15); 339 (sh, 35); 326 (40); 312 (sh, 38); 297 (sh, 34); 283 (33); 272 (sh, 36).

IR (ストレート): 2929s, 2855m, 1800w, 1719s, 1462w, 1448m, 1387w, 1377w, 1364w, 1323w, 1309w, 1274m, 1254w, 1228m, 1182w, 1160w, 1140m, 1108w, 1081m, 1064m, 1047w, 1005w, 995s, 948w, 928w, 906w, 894w, 875w, 830w, 805w, 780w, 745w, 719w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.21-5.14 (*m*, 1 H (*cis*)); 4.85-4.72 (*tt*, *J* = 11.3, 4.6, 1 H (トランス)); 3.07-2.91 (*m*, 1 H); 2.17-1.04 (*m*, 21 H); 0.83-0.77 (*m*, 9 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 198.07 (*s*); 161.85 (*s*); 76.16 (*d*); 72.28 (*d*); 46.81 (*d*); 46.35 (*d*); 44.58 (*d*); 44.21 (*d*); 34.82 (*s*); 34.60 (*s*); 32.75 (*t*); 32.49 (*t*); 31.90 (*t*); 30.49 (*t*); 27.47 (*t*); 25.75 (*t*); 25.38 (*t*); 25.31 (*t*); 24.97 (*t*); 24.27 (*q*); 24.17 (*q*); 21.22 (*t*); 8.10 (*q*).

MS (EI): 264 (1); 193 (1); 181 (1); 153 (4); 152 (3); 137 (4); 124 (1); 6); 112 (1); 111 (14); 110 (2); 109 (1); 98 (4); 97 (55); 95 (5); 85 (2); 84 (4); 83 (60); 81 (12); 80 (1); 79 (2); 72 (6); 71 (100); 69 (13); 68 (1); 67 (11); 57 (15); 56 (3); 55 (51); 54 (4); 53 (3); 43 (32); 41 (22); 39 (4); 29 (7); 27 (4).

### 【0151】

r) 1-(2-ナフタレンイル)エチル(シクロヘキシリ)オキソアセテート(2)

1)

合成は、k)で前記したようにして、シクロヘキサン7.0 ml中のエチル(シクロヘキシリ)オキソアセテート6.62 g(2.4ミリモル)、1-(2-ナフタレンイル)エタノール7.5 g(2.9ミリモル)及びNaOCH<sub>3</sub> 1 ml(メタノール中30%)を用いて28時間行った。カラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/エーテル8:2)により、エチル(シクロヘキシリ)オキソアセテート約30%をなお含有する無色油状物2.67 gが得られた。

### 【0152】

### 【外25】

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.88-7.78 (*m*, 4 H); 7.54-7.44 (*m*, 3 H); 6.16 (*q*, *J* = 6.6, 1 H); 3.08-2.93 (*m*, 1 H); 1.97-1.60 (*m*, 5 H); 1.72 (*d*, *J* = 6.7, 3 H); 1.44-1.12 (*m*, 5 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.53 (*s*); 161.49 (*s*); 137.73 (*s*); 133.21 (*s*); 133.13 (*s*); 128.60 (*d*); 128.09 (*d*); 127.71 (*d*); 126.40 (*d*); 126.34 (*d*); 125.38 (*d*); 123.85 (*d*); 74.76 (*d*); 46.41 (*d*); 27.38 (*t*); 25.70 (*t*); 25.26 (*t*); 22.08 (*q*).

MS (EI): 310 (M<sup>+</sup>, 1); 157 (2); 156 (14); 155 (100); 154 (22); 153 (16); 152 (8); 151 (2); 141 (2); 139 (1); 129 (3); 128 (9); 127 (9); 126 (2); 115 (4); 111 (3); 101 (1); 84 (1); 83 (17); 77 (4); 76 (4); 75 (2); 64 (1); 63 (2); 56 (1); 55 (16); 51 (2); 50 (1); 43 (2); 41 (9); 39 (4); 29 (3); 27 (3).

### 【0153】

s) 3, 7-ジメチル-6-オクテニル(シクロペンチル)オキソアセテート(22)

第1工程で、エチル(シクロペンチル)オキソアセテートを下記のようにして製造した。無水エーテル360m l中の新たに蒸留したプロモシクロペンタン64.0g(0.43モル)及びマグネシウム11.0g(0.45モル)から製造し、N<sub>2</sub>下で濾過したグリニャール試薬を、-40°Cで無水エーテル300m l中の亜酸ジエチル48.2g(0.33モル)の攪拌溶液に滴加した。混合物を徐々に0°Cに加温し、NH<sub>4</sub>C1の飽和溶液上に注ぎ、エーテルで抽出し、水で洗浄した(pH=7)。有機相をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥させ、濃縮した。分別蒸留により無色油状物27.1g(48%)が次の誘導体化用に十分な純度で得られた。2.50gのカラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/エーテル8:2)により、生成物2.04gが高い純度で得られた。

### 【0154】

### 【外26】

B.p. 42°C/0.1 mbar.

UV/Vis (ヘキサン): 389(sh, 3); 371 (sh, 9); 359 (sh, 13); 345 (sh, 15); 336 (15).

IR (ストレート): 3483w, 2956m, 2869m, 1723s, 1684m, 1469w, 1449m, 1399w, 1372w, 1318w, 1296m, 1254s, 1194m, 1159m, 1140m, 1091s, 1043s, 1029s, 952m, 906m, 858m, 780m, 708w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.32 (*q*, *J* = 7.1, 2 H); 3.56-3.44 (*m*, 1 H); 1.98-1.75 (*m*, 4 H); 1.75-1.57 (*m*, 4 H); 1.37 (*t*, *J* = 7.1, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 196.73 (*s*); 161.98 (*s*); 62.24 (*t*); 47.42 (*d*); 28.32 (*t*); 26.05 (*t*); 14.05 (*q*).

MS (EI): 170 (M<sup>+</sup>, 5); 114 (1); 101 (1); 98 (4); 97 (48); 96 (4); 95 (1); 70 (6); 69 (100); 68 (3); 67 (6); 66 (1); 65 (1); 55 (4); 54 (1); 53 (2); 51 (1); 43 (1); 42 (2); 41 (22); 40 (2); 39 (7); 29 (5); 28 (1); 27 (4).

### 【0155】

3, 7-ジメチル-6-オクテニル(シクロペンチル)オキソアセテート(2)

合成は、k)で前記したようにして、シクロヘキサン50mL中の前記で得た生成物6.07g(35.6ミリモル)、シトロネロール6.80g(43.6ミリモル)及びNaOCH<sub>3</sub>0.5mL(メタノール中30%)を用いて行った。カラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/エーテル7:3)により、黄色油状物5.28g(53%)が得られた。

### 【0156】

### 【外27】

UV/Vis (ヘキサン): 389 (sh, 4); 366 (sh, 12); 345 (sh, 17); 336 (17).

IR (ストレート): 3493w, 2957m, 2916m, 2869m, 1798w, 1724s, 1687m, 1451m, 1377m, 1354w, 1259m, 1190m, 1164m, 1144m, 1091m, 1047m, 1027m, 984w, 945m, 829m, 782w, 739w, 717w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.13-5.03 (m, 1 H); 4.40-4.20 (m, 2 H); 3.54-3.42 (m, 1 H); 2.10-1.71 (m, 7 H); 1.71-1.45 (m, 6 H); 1.68 (s, 3 H); 1.60 (s, 3 H); 1.43-1.30 (m, 1 H); 1.29-1.13 (m, 1 H); 0.94 (d, J = 6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 196.66 (s); 162.11 (s); 131.51 (s); 124.40 (d); 64.75 (t); 47.48 (d); 36.90 (t); 35.22 (t); 29.40 (d); 28.27 (t); 26.05 (t); 25.71 (q); 25.35 (t); 19.35 (q); 17.66 (q).

MS (EI): 280 (M<sup>+</sup>, 1); 262 (2); 252 (1); 184 (1); 183 (6); 165 (1); 155 (3); 144 (2); 142 (1); 139 (2); 138 (20); 137 (6); 126 (1); 125 (1); 124 (2); 123 (22); 121 (1); 111 (1); 110 (2); 109 (9); 98 (3); 97 (39); 96 (7); 95 (21); 94 (2); 83 (6); 82 (15); 81 (23); 80 (2); 79 (1); 70 (7); 69 (100); 68 (5); 67 (9); 65 (1); 57 (2); 56 (2); 55 (10); 54 (1); 53 (3); 43 (2); 42 (2); 41 (25); 40 (1); 39 (4); 29 (2); 27 (2).

### 【0157】

t) (E)-3, 7-ジメチル-2, 6-オクタジエニル-3-メチル-2-オキソペンタノエート (23)

合成は、a) で前記したようにして、トルエン 130 ml 中の 3-メチル-2-オキソペンタン酸 4.85 g (3.8 ミリモル) 及びゲラニオール 11.5 g (7.5 ミリモル) を用いて 24 時間行った。カラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/EtOAc 95:5) により、粗生成物 7.68 g が得られ、これを分別蒸留して無色油状物 4.04 g (40%) が得られた。

### 【0158】

### 【外28】

B.p. 82°C/0.2 mbar.

UV/Vis (ヘキサン): 393 (sh, 5); 382 (sh, 9); 374 (sh, 13); 364 (sh, 17); 357 (sh, 19); 350 (sh, 21); 335 (23).

IR (ストレート): 2966m, 2929m, 2878m, 1746m, 1723s, 1670w, 1454m, 1377m, 1338w, 1274m, 1244m, 1163m, 1107w, 1085w, 1039s, 999m, 959m, 913m, 827w, 796w, 772w, 742w, 705w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.46-5.35 (m, 1 H); 5.14-5.04 (m, 2 H); 4.77 (d, J = 7.1, 2 H); 3.20-3.07 (m, 1 H); 2.20-2.00 (m, 4 H); 1.83-1.66 (m, 1 H); 1.74 (s, 3 H); 1.68 (s, 3 H); 1.60 (s, 3 H); 1.52-1.36 (m, 1 H); 1.13 (d, J = 7.1, 3 H); 0.92 (t, J = 7.5, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 198.29 (s); 162.10 (s); 144.01 (s); 131.97 (s); 123.58 (d); 117.13 (d); 62.94 (t); 43.66 (d); 39.53 (t); 26.22 (t); 25.66 (q); 24.92 (t); 17.69 (q); 16.57 (q); 14.46 (q); 11.35 (q).

MS (EI): 266 (M<sup>+</sup>, 1); 181 (1); 179 (1); 153 (1); 138 (3); 137 (28); 136 (6); 135 (5); 123 (1); 122 (1); 121 (2); 109 (1); 107 (82); 96 (2); 95 (10); 94 (2); 93 (6); 92 (2); 91 (3); 85 (9); 83 (1); 82 (4); 81 (52); 80 (2); 79 (3); 78 (1); 77 (3); 71 (1); 70 (6); 69 (100); 68 (12); 67 (12); 66 (1); 65 (2); 58 (2); 57 (30); 56 (1); 55 (5); 54 (1); 53 (6); 51 (1); 43 (1); 42 (2); 41 (26); 40 (2); 39 (5); 29 (5); 28 (1); 27 (2).

### 【0159】

u) 3, 7-ジメチル-6-オクテニル(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)オキソアセテート(24)

THF 30 ml 中の臭化2-ノルボルニル 4.00 g (23ミリモル) 及びマグネシウム 0.59 g (24ミリモル) から製造したグリニヤール試薬を、N<sub>2</sub>下で濾過した後、-40°CでTHF 40 ml 中のビス(3,7-ジメチル-6-オクテニル)オキサレート 3.00 g (8ミリモル) の攪拌溶液に滴加した(45分間)。混合物を徐々に0°Cに加温し、NH<sub>4</sub>Clの飽和溶液 30 ml で急冷した。反応混合物をジエチルエーテル及び水(2×)で抽出し、有機相をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥させた。反復(repetitive)カラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>、ヘプタン/エーテル9:1及びヘプタン/エーテル9:5)、次いで、LO

barカラム(SiO<sub>2</sub>-Merck、ヘプタン/エーテル85:15)を用いるMPLCにより、最終的に純粋な生成物0.188g(3%)が無色油状物として得られた。

### 【0160】

#### 【外29】

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.13-5.04 (m, 1 H); 4.37-4.22 (m, 2 H); 3.06 (m, 1 H); 2.59-2.48 (m, 1 H); 2.36-2.27 (m, 1 H); 2.09-1.84 (m, 3 H); 1.84-1.69 (m, 1 H); 1.68 (s, 3 H); 1.66-1.45 (m, 4 H); 1.60 (s, 3 H); 1.45-1.30 (m, 3 H); 1.30-1.08 (m, 4 H); 0.94 (d, J=6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 195.33 (s); 162.08 (s); 131.50 (s); 124.39 (d); 64.75 (t); 50.37 (d); 39.82 (d); 36.91 (t); 36.28 (d); 35.84 (t); 35.23 (t); 31.86 (t); 29.64 (t); 29.43 (d); 28.78 (t); 25.71 (q); 25.36 (t); 19.34 (q); 17.66 (q).

MS (EI): 288 (1); 183 (4); 168 (1); 155 (1); 139 (2); 138 (15); 137 (2); 124 (3); 123 (30); 122 (2); 121 (1); 110 (!); 109 (5); 97 (1); 96 (11); 95 (100); 93 (4); 91 (1); 83 (4); 82 (19); 81 (21); 80 (5); 79 (3); 77 (2); 70 (2); 69 (23); 68 (5); 67 (22); 66 (3); 65 (3); 57 (3); 56 (3); 55 (15); 54 (2); 53 (5); 43 (4); 42 (3); 41 (33); 39 (6); 29 (5); 28 (1); 27 (5).

### 【0161】

#### 例3

ゲラニル2-ベンゾイルベンゾエートの溶液からのゲラニオールの放出  
ゲラニル2-ベンゾイルベンゾエートを、第1表に記載の溶剤中に濃度3.68g/1で溶解させた。次いで試料をフェードメーターを用いて第1表に記載の条件下で照射し、放出されたゲラニオールの量を測定した。記載の値は二重反復試料の平均である。

### 【0162】

#### 【表1】

第1表：フェードメーターを用いる照射の際の溶液中のゲラニル2-ベンゾイルベンゾエートからのゲラニオールの放出

ラン	溶 剂	照射強度 (KJ/m <sup>2</sup> )	放出されたゲラニオールの%*
1	イソプロパノール／1:1 ベンゼン	33.7	24.4
2	イソプロパノール／1:1 ベンゼン	3.4	30.4
3	イソプロパノール／1:1 ベンゼン	0 **	0
4	ドテカノール／1:1 ベンゼン	33.7	26.8
5	イソプロパノール／ アセトニトリル	3.4	22.6
6	イソプロパノール／ アセトニトリル	0 **	0

\* 理論的に可能なゲラニオール放出の質量%として計算

\*\* 照射前にフラスコをアルミ箔で包んだ対照ランを示す

### 【0163】

下記第2表は、同じエステルからではあるが、日光暴露（米国、ニュージャージー、6月の典型的な晴れ日）の際の放出されたゲラニオールの量を表わす。

### 【0164】

#### 【表2】

第2表：日光暴露の際の溶液中のゲラニル2-ベンゾイルベンゾエートからのゲラニオールの放出

ラン	溶 剂	日光暴露の時間	放出されたゲラニオールの%*
1	イソプロパノール／1:1 ベンゼン	5	71.3
2	イソプロパノール／1:1 ベンゼン	0 **	0

\* 理論的に可能なゲラニオール放出の質量%として計算

\*\* 照射前にフラスコをアルミ箔で包んだ対照ランを示す

### 【0165】

前記結果は、試料が放射に暴露されない場合には放出が全く起こらないが、フェードメーター又は日光に暴露する際に溶液中のゲラニオールを放出することができることを示す。

## 【0166】

例4

ゲラニル2-(2'-イソプロピルベンゾイル)ベンゾエート(溶液及び塗膜)からのゲラニオールの放出

ゲラニル2-(2'-イソプロピルベンゾイル)ベンゾエートを、ベンゼン中に濃度4.05g/1で溶解させ、次いで照射するか又は照射前にフラスコの壁上に溶剤の蒸発により薄い塗膜として沈積させた。照射後、放出されたゲラニオールの量を測定した。結果を第3表に表わす。記載の値は二重反復試料の平均である。

## 【0167】

【表3】

第3表：フェードメーターを用いる照射の際の溶液中及び塗膜までのゲラニル2-(2'-イソプロピルベンゾイル)ベンゾエートからのゲラニオールの放出

ラン	溶剤/塗膜	照射強度(KJ/m <sup>2</sup> )	放出されたゲラニオールの%*
1	ベンゼン	3.4	11.2
2	ベンゼン	0 **	0
3	塗膜(33.5mg)	3.4	9.5
4	塗膜(32.5mg)	0 **	0

\* 理論的に可能なゲラニオール放出の質量%として計算

\*\* 照射前にフラスコをアルミ箔で包んだ対照ランを示す

## 【0168】

第4表は、ゲラニル2-(2'-イソプロピルベンゾイル)ベンゾエートの溶液及び塗膜を日光(米国、ニュージャージー、6月の典型的な晴れ日)に暴露した、類似の試験結果を表わす。記載の値は二重反復試料の平均である。

## 【0169】

【表4】

第4表：日光暴露の際のゲラニル2-(2'-イソプロピルベンゾイル)ベンゾエート(溶液及び塗膜)からのゲラニオールの放出

ラン	溶剤／塗膜	日光暴露の時間	放出されたゲラニオールの%*
1	イソプロパノール／1:1 ベンゼン	5	71.3
2	イソプロパノール／1:1 ベンゼン	0 **	0
3	塗膜 (14.2mg)	5	27.0
4	塗膜 (14.2mg)	0 **	0

\* 理論的に可能なゲラニオール放出の質量%として計算

\*\* 照射前にフラスコをアルミ箔で包んだ対照ランを示す

### 【0170】

前記結果は、ゲラニルエステル中へのイソプロピル置換基の導入によって、フェードメーター放射又は天然日光に暴露する際に、溶液及び固体塗膜からのゲラニオールの放出が可能になることを示す。

### 【0171】

#### 例5

ゲラニル2-(2', 4'-ジイソプロピルベンゾイル)ベンゾエート(溶液及び塗膜)からのゲラニオールの放出

ゲラニル2-(2', 4'-ジイソプロピルベンゾイル)ベンゾエートを、ベンゼン中に濃度4.48g/1で溶解させ、次いでフェードメーターを用いて照射した。試料を31.1KJ/m<sup>2</sup>で照射し、ゲラニオールの理論値の50質量%が放出された。

### 【0172】

同じ試験を、同じ含量のゲラニル2-(2', 4'-ジイソプロピルベンゾイル)ベンゾエートを有するベンゼン溶液及び溶剤の蒸発により得られた塗膜を屋外の日光(米国、ニュージャージー、8月の曇り日)に暴露して行った。第5表は、この実験の結果を表わす。記載の値は二重反復試料の平均である。

### 【0173】

#### 【表5】

**第5表：日光暴露の際の溶液中及び塗膜としてのゲラニル2-(2',4'-ジイソプロピルベンゾイル)ベンゾエートからのゲラニオールの放出**

ラン	溶剤／塗膜	日光暴露の時間	放出されたゲラニオールの%*
1	ベンゼン	6	13
2	塗膜	6	18

\* 理論的に可能なゲラニオール放出の質量%として計算

### 【0174】

#### 例6

万能クリーナー中のゲラニル2-(2', 4'-ジイソプロピルベンゾイル)ベンゾエートからのゲラニオールの放出

ゲラニル2-(2', 4'-ジイソプロピルベンゾイル)ベンゾエート0.3%を含有するFabuloso<sup>(R)</sup> (Colgate-Palmolive、USAの登録商標名)の万能クリーナーを製造した。こうして得た万能クリーナー溶液を硼珪酸フラスコに加え、次いでこれを屋外の日光に3時間照射した。次いで生じた溶液を15人の非専門家から成る審査員団により三重盲検法で香料無添加の万能クリーナーベースと比較した。片方の(odd)試料は、前記先駆物質分子を含有するものであった。評価はフラスコの匂いを嗅ぐことによって行った。

### 【0175】

15人のパネリスト中、14人が賦香試料を香料無添加試料と正確に区別した。彼らは、照射された試料の匂いノートがフローラル、ゲラニオール、シトラス又はシロトネラールであるとし、一方非照射試料はニュートラル、無臭又は僅かにオイリーであるとした。

### 【0176】

片方の試料が香料無添加クリーナーベースを含有するものであった場合には、15人のパネリスト中10人が試料を正確に区別した。

### 【0177】

本態様で使用した2-ベンゾイルベンゾエート及び合成されたその他のベンゾエートからのゲラニオールの放出は、全種類の万能クリーナーで起き、従って、

これらの1種類に限定されるものではない。

### 【0178】

#### 例7

(E)-3, 3-ジメチル-5-(2', 2'、3' -トリメチル-3' -シクロペンテン-1-イル)-4-ペンテン-2-イル2-(2'、4' -ジイソプロピルベンゾイル) ベンゾエートからのPoly santonol<sup>(R)</sup> の放出

前記化合物をトルエン中に濃度2.35g/1で溶解させ、UVランプを用いて6時間照射した。放出されたPoly santonolの量をGCにより測定し、Poly santonolの理論値の35%が放出されたことが判明した。

### 【0179】

#### 例8

タイル上に沈積させた2-(2', 4' -ジイソプロピルベンゾイル) ベンゾエートからのゲラニオールの放出

標題化合物0.3%を含有するFabuloso<sup>(R)</sup> 型の万能クリーナー0.8gを大きさ10×10cmのタイル上に均一に沈積させた。液体を蒸発させ、次いでタイルをカバーしたペトリ皿中で7時間日光に暴露した。次いでこのタイルを、香料無添加クリーナーベースを用いて同様に処理し、同日及び同時に日光に暴露したタイルと、三重盲検法で15人の非専門家から成る審査団により、ペトリ皿の匂いを嗅ぐことにより、嗅覚的に比較した。

### 【0180】

片方の試料は、前記標題化合物を含有するものであった場合には、15人のパネリスト中14人が賦香試料を香料無添加試料と正確に区別した。片方の試料が香料無添加ベースを含有するものであった場合には、15人のパネリスト中9人が正確な評価を下した。

### 【0181】

#### 例9

溶液又はストレート状態の種々のシトロネリルα-ケトエステルからの芳香アルデヒド及びケトンの放出

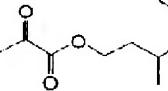
トルエン、アセトニトリル又はイソプロパノール中の例2に記載したようにし

て製造した $\alpha$ -ケトエステルの0.01M溶液(5ml)を製造し、内容10ml測定フラスコ中で、キセノン又はUVランプを用いて照射するか又は屋外の日光に暴露した。ストレート状態の試料も同じ条件下で照射した。溶液中で照射する前に、デカノールの0.01M溶液1mlを加え、これをGC分析用の内部標準として使用した。結果を下記第6表に記載する。第6表は、放出されたアルデヒド又はケトンの量(モル%)を表わし、残留した出発物質の量を円括弧内に記載する。例2の化合物(11)及び(12)からオレフィンがシトロネラールの放出と一緒に放出されたことも観察された。

## 【0182】

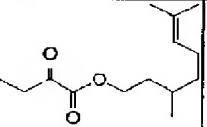
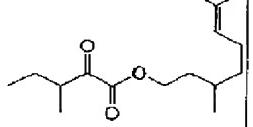
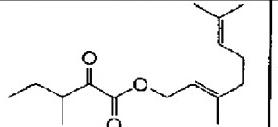
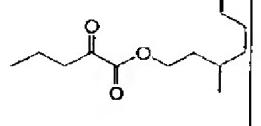
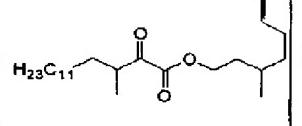
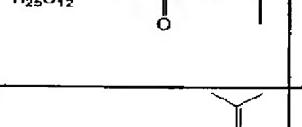
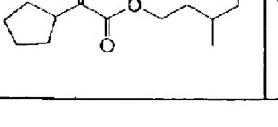
【表6】

第6表：溶液中及びストレート状態での異なる $\alpha$ -ケトエステルの光照射の結果

化合物の構造	N°	光源	香料の収率(残留する出発材料 <sup>a</sup> ) (モル%)					
			トルエン		2-プロパノール		アセトニトリル	
			3時間	3時間	3時間	3時間	3.5時間	
	5	キセノン UV 日光	27 44	(10) (<5)	5	(65)	29 30	(15) (45)

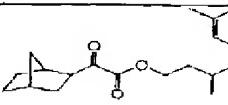
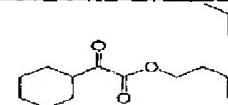
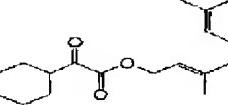
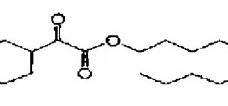
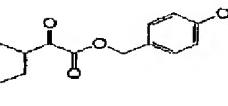
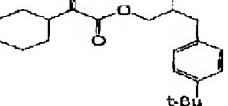
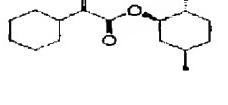
## 【0183】

【表7】

	6	キセノン UV 日光	33 50	(<5) (<5)	11	(40)	27	(5) (15)		
	7	キセノン UV 日光	55 19 23	(<5) <sup>b</sup> (60) (<5)	5 30	(85) (20)	14 15	(<5) <sup>b</sup> (65) (<5)	5 <1	(40) (55)
	23	キセノン UV 日光	15/26 <sup>f</sup> 17/21 <sup>f</sup>	(<5) (20)	6/26 <sup>f</sup> 6/34 <sup>f</sup>	(20) (20)	7/12 <sup>f</sup> 7/11 <sup>f</sup>	(20) (35)	0	(35)
	8	キセノン UV 日光	38 13 21	(<5) <sup>b</sup> (75) (<5)	9 13	(45) (20)	7 21	(10) <sup>b</sup> (95) (<5)	1 0	(45) (55)
	11	キセノン UV 日光	11 2/6 <sup>d</sup>	(30) <sup>b</sup> (85)	0/3 <sup>d</sup>	(---) <sup>c</sup>	1/6 <sup>d</sup>	(80)	2/11 <sup>d</sup>	(30)
	12	キセノン UV 日光	8 0/5 <sup>e</sup>	(50) <sup>b</sup> (85)	0/5 <sup>e</sup>	(70)	0/5 <sup>e</sup>	(95)	1/10 <sup>e</sup>	(35)
	22	キセノン UV 日光	24 37	(<5) (<5)	17	(15)	20 22	(5) (15)		

【0184】

【表8】

	24	キセノン UV 日光	26	(10)							
	13	キセノン UV 日光	≈45	(<5) <sup>b</sup>	9	(90)	13	(70)	3	(35)	
	14	キセノン UV 日光	26/43 <sup>f</sup>	(<5)	10/33 <sup>f</sup>	(30)	11/19 <sup>f</sup>	(20)	<1/0 <sup>f</sup>	(50)	
	15	キセノン UV 日光	52	(0)	28	(5)	27	(<5)	5	(45)	
	16	キセノン UV 日光	81	(<5)	20	(25) <sup>c</sup>	66	(30)			
	17	キセノン UV 日光	69	(<5)	49	(15)	52	(<5)			
	18	キセノン UV 日光	63	(<5)			53	(5)			
			定量	-(<5)	53	(10)	91	(<5)	75	(40)	
			定量	(10)	44	(10)	86	(5)	21	(50)	

【0185】

【表9】

	19	キセノン UV 日光	76 (<5) 93	53 (15) (<5)	75 (<5) 88 (10)	73 (10) 83 (5)		
	20	キセノン UV 日光	93 (<5) 93	65 (20)	88 (10)			
	21	キセノン UV 日光		14 (55)c	6 (90)			
	9	キセノン UV 日光	33 (10)b 13 (65) 27 (<5)	4 (50) 6 (30)	16 (15)b 7 (80) 15 (20)	<1 0 (<5)		(<5)
	10	キセノン UV 日光	9 (20)b 4 (55)		2 (45)	<1 (<5)		

全ての数は2又は3個の試料の平均値である。

a) 土5%の概数の残留する出発材料の量

b) 盲検試料から評価した出発材料の量

c) エステル交換により全くないし概略でのみ測定された収率

d) アルキル鎖から水素抽出により遊離されたシトロネラール／ドデセンのモル%

e) アルキル鎖から水素抽出により遊離されたシトロネラール／トリデセンのモル%

f) トランス／シスシトラールのモル%

### 【0186】

#### 例10

アフターシェーブローション中の種々のシトロネリル $\alpha$ -ケトエステルからのシトロネラールの放出

例2の化合物(7)及び(8)を各々、標準溶解化剤(Cremophor RH40、BASF AG)の添加下で標準アフターシェイブローションベース19.54g中に0.29gの量で溶解させた。各化合物用に、6mlの試料3個(その中1個はアルミ箔で包み、対照として使用した)を内容10ml測容フラスコ中で3時間キセノンランプを用いて照射した。照射した試料を外部標準としてシトロネラール及び相応する出発材料を用いてHPLCにより分析した。対照試験(アルミ箔で包んだ)ではシトロネラールの放出は全くなかった。別の試

料を用いて得た結果を第7表にまとめる。

### 【0187】

【表10】

第7表：アフターシェーブローション中の  
 $\alpha$ -ケトエステルの光照射の結果

化合物 N°	遊離されたシトロネラールのモル%	残留する出発物質の* モル%
7	12	36
8	2	53

\* 2個の試料の平均

### 【0188】

#### 例11

窓用クリーナー及び万能クリーナー中の種々のシトロネリル $\alpha$ -ケトエステルからのシトロネラール又はメントンの放出

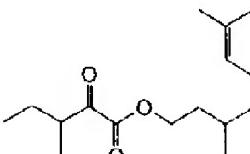
下記第8表に記載したような各 $\alpha$ -ケトエステル1.0～1.5mgを内容1.0ml測定フラスコ中に測り入れた。各ベース、即ち標準タイプ窓用クリーナー又はFabuloso<sup>(R)</sup> (Colgate-Palmolive, USAの登録商標) タイプ万能クリーナー6mlを加え、溶液が透明になるまで攪拌する前に、溶解化剤[窓用クリーナー用にはCremophor RH40, BASF AG、万能クリーナー用にはTriton X100 (Rohm&Haas)]を加えた。各照射用に各化合物について4個の試料を製造し、その中1個をアルミ箔で包み、対照として使用した。試料は全て、3、6又は15時間キセノン又はUVランプを用いて照射したか又は屋外日光に暴露した。全ての場合に、光分解後にシトロネラール又はメントンの形成を匂いで確認できた。適用ベース中のアルデヒド又はケトン(及び残留した出発材料)の量を定量するために、照射した試料にGC分析(抽出及びオンカラム注入)を行った。分析用にNaCl 1gを添加し、試料をイソオクタン中のウンデカン(内部標準として使用した)の

0. 35 mM溶液（50 mg／1）3 mlで抽出した。水層をイソーオクタン溶液2 mlで再抽出し、2つの有機相を合わせ、直接G Cカラム上に注入した。異なるベースに関して得られた結果を第8表にまとめる。

## 【0189】

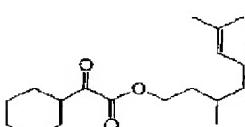
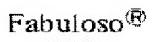
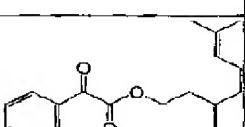
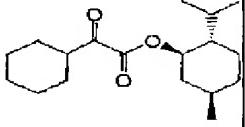
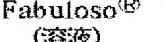
【表11】

第8表：種々の家庭用適用ベース中の異なるα-ケトエスエルの光照射の結果

化合物の構造	N°	試験した適用	光源	日照時間	香料の収率 (モル%) <sup>a</sup>	残留する出発材 (モル%) <sup>b</sup>
	7	窓用クリーナー (溶液)	キセノン	3時間	8	(50)
				6時間	3	(10)
			UV	3時間	2	(90)
				6時間	3	(70)
				15時間	6	(60)
			日光	3時間	3	(90)
				6時間	2	(40)
		Fabuloso® (溶液)	キセノン	3時間	6	(25)
				6時間	2	(5)
			UV	3時間	3	(85)
				15時間	10	(45)
			日光	3時間	<1	(60)
				6時間	<1	(30)

## 【0190】

【表12】

 13	窓用クリーナー (溶液)   Fabuloso® (溶液)	キセノン	3時間	3	(15)
		UV	6時間	6	(20)
			3時間	3	(80)
			6時間	3	(70)
			15時間	6	(35)
	 9	日光	3時間	8	(75)
		キセノン	3時間	1	(25)
		UV	6時間	<1	(10)
			3時間	1	(85)
			15時間	15	(45)
	 18	日光	3時間	<1	(50)
		UV	3時間	1	(40)
		キセノン	3時間	26	(40)
		日光	6時間	22	(25)
			3時間	28	(80)
			6時間	37	(75)
	 Fabuloso® (溶液)	キセノン	3時間	37	(35)
		UV	6時間	15	(20)
			3時間	36	(80)
			6時間	32	(50)
		日光	3時間		

数は全て2又は3個の試料の平均値である。

- a) シトロネラールは各々化合物7, 13及び9から、メントンは化合物18から遊離された。
- b) ±5%の概数の残留する出発材料の量。

### 【0191】

#### 例12

#### 万能クリーナー（A P C）における動的ヘッドスペース分析

香料放出を更に現実的な適用条件下で追跡するために、定量動的ヘッドスペース分析を行った。A P C適用中の先駆物質からのシトロネラールの形成と同じベース中の遊離シトロネラールの挙動と比較した。シトロネラール先駆物質13の0.3質量%又は純粋なシトロネラール0.3質量%（=2モル当量）のいずれかを含有するFabuloso<sup>(R)</sup>型のベースの溶液を製造し、薄い窓ガラス板で覆ったセルフビルト3.51Pyrex<sup>(R)</sup>ガラス容器中に置いた(depose)。チャンバーを屋外日光に6時間暴露し、連続的に空気流でフラッシュした。空気流中に含有される揮発性物質を毎時間Tenaxカートリッジで吸収し(15

分間)、光の強度を測定した。カートリッジに捕集されたシトロネラールの量を脱着させ、G C 分析により定量し、第9表にまとめる。

### 【0192】

シトロネラールの放出量は、光の強度の増加に伴って増加し、強度が減少すると減少し、最高照射直後に得られた放出の最高値を測定した。しかし、遊離シトロネラールの量は時間の増加に伴って絶えず減少することが判明し、光の強度との関係は認められなかった。

### 【0193】

【表13】

第9表：屋外日光で照射したFabuloso<sup>®</sup> タイプAPC中の先駆物質  
13から放出された遊離シトロネラール及びシトロネラルの動的ヘッドスペースの比較

時間 [時間]	ベース中の遊離シトロネ ラール (0.3質量%) [ng l <sup>-1</sup> ]	ベース中の先駆物質13から 遊離されたシトロネラール (0.3質量%) [ng l <sup>-1</sup> ]	日光強度 [ルックス]
1	154086	1579	38500
2	117735	4752	53500
3	67015	7475	64500
4	50632	7829	63000
5	33215	7297	52500
6	19757	5919	35000

### 【0194】

前記試験を、Fabuloso<sup>(R)</sup> 型のAPC適用でメントン先駆物質18の0.3質量%又は純粋なメントン0.15質量% (≈ 1モル当量) を使用して、繰り返した。ここでも、照射強度に対する香料放出の依存性が認められた(第10表参照)が、保護されてないメントンの量は時間と共に絶えず減少した。質量当量の代わりにモル当量を用いる研究から、両方のシステムの香料濃度は同じオーダーの強度であることが示される。試験の開始時に保護されてないメントンの濃度は先駆物質から放出された香料の濃度の約3倍濃い。試験の終了時にはケトエステルから放出された香料は遊離メントンより強力である。

### 【0195】

【表14】

**第10表：屋外日光で照射したFabuloso® タイプAPC中の先駆物質  
18から放出された遊離メントン及びメントンの動的  
ヘッドスペースの比較**

時間 [時間]	ベース中の遊離メントン (0.15質量%) [ng l⁻¹]	ベース中の先駆物質18から 遊離されたメントン (0.3質量%) [ng l⁻¹]	日光強度 [ルックス]
0.5	94.6	33.1	53000
1.5	86.4	59.7	71000
2.5	81.5	70.0	86750
3.5	76.7	68.9	88500
4.5	64.2	63.3	80500
5.5	47.4	60.5	69250
6.5	39.1	48.1	53000

## 【0196】

## 例13

## 髪における徐放の動的ヘッドスペース分析

典型的なボディーケア適用の香料のコントロールされた光化学的放出の性能を試験するために、標準タイプのリーブーインヘアコンディショナーに溶解させた先駆物質13の0.2質量%をヘーカール(≈5 gの質量)に4回噴霧し、ガラス管中でキセノンランプを用いて3時間照射した。ヘーカールは前以て香料無添加シャンプーベースで洗浄し、髪に付いたジョンディショナーの量を正確に測っておいた。同じベース中の保護されてないシトロネラールの0.1質量%(≈1モル当量)を用いる比較試験を同じ条件下で行った。

## 【0197】

照射の間、ガラス管をチャコールフィルター(空気清浄用)及びT enaxカートリッジに接続し、連続的に空気流でフラッシュした(80 ml/分、空気/試料採取の4交換に相応)。シトロネラールの拡散を3時間の時間にわたってモニターし、t = 0、1、2及び3時間の4回の試料採取を行った。各試料採取で各々髪からのシトロネラールの拡散をT enaxカートリッジで15分間吸収した。次いでカートリッジを熱により脱着させ、シトロネラールの濃度をGCにより

正確に定量した（第11表）。

### 【0198】

【表15】

第11表：キセノンランプで照射したリーブーインヘアーコンディショナー中の遊離シトロネラール及び先駆物質13から放出されたシトロネラールの動的ヘッドスペースの比較

時間 [時間]	ヘアーコンディショナー 中の遊離シトロネラール (0.1質量%) [ng l <sup>-1</sup> ]	ヘアーコンディショナー中の先駆物質 13から放出されたシトロネラール (0.2質量%) [ng l <sup>-1</sup> ]	キセノン 光強度 [ルックス]
0	20700	284	78000
1	435	394	86000
2	127	237	86500
3	39	151	87500

### 【0199】

第11表は、保護されてないシトロネラールの濃度は時間と共に急激に減少するが、先駆物質から放出されたシトロネラールは一定の光強度で試験の間ほぼ一定を保つことを示す。照射のたった1時間後に、先駆物質から放出されたシトロネラールの濃度は、保護されてないアルデヒドの濃度と同じ高さであり、その後保護されてないアルデヒドの濃度より高いままである。

### 【0200】

#### 例14

##### 綿織物における徐放の動的ヘッドスペース分析

先駆物質13からのシトロネラールの放出を綿織物上で保護されてないアルデヒドの拡散と比較した。試験用に13の0.2質量%又は保護されてないシトロネラール0.1質量%（≒1モル当量）のいずれかを各々含有する正確に測定した量のエタノール溶液を、前以て香料無添加洗浄剤ベースで洗浄しておいた4×20cm綿シート上に4回噴霧した。照射はPyrex<sup>(R)</sup>ガラス管中で前記したようにキセノンランプを用いて3時間行った。

### 【0201】

この場合にも、第12表から明らかのように、保護されてないシトロネラール

の放出量の時間に伴う急激な減少が観察されたが、先駆物質からのシトロネラールの放出は照射強度に関して一定を保った。コントロールされた香料放出の光依存性はブランク実験で実証された。照射の3時間後に既に、比較可能な濃度のシトロネラールが遊離香料を用いる試験又は先駆化合物の放出から得られた。

### 【0202】

【表16】

第12表：キセノンランプで照射した綿シート上の遊離シトロネラール及び先駆物質13から放出されたシトロネラールの動的ヘッドスペースの比較

時間 [時間]	綿上の遊離シトロネラール (EtOH中0.1質量%) [ng l⁻¹]	綿上の先駆物質13から 放出されたシトロネラール (EtOH中0.2質量%) [ng l⁻¹]	キセノン 光強度 [フレックス]
0 - 0.25	3022	71	92500
1 - 1.25	1590	168	89250
2 - 2.25	469	150	80750
3 - 3.25	116	115	81750

### 【0203】

#### 例15

##### 織物柔軟剤を用いて処理した綿シートからの徐放

代表的試験で、10枚の綿タオルを香料無添加のリバーゼ不含洗浄剤粉末及び各々ケトエステル13を0.8質量%又は理論的に放出可能な保護されてないアルデヒド0.23当量のいずれかを含有する織物柔軟剤で洗浄した。タオルは前洗浄工程なしに40°Cで洗浄し、暗所で一夜乾燥させた。各タイプのタオル2枚を容量約3.5lのカバーしたPyrex<sup>(R)</sup>結晶皿中で前記したUVランプを用いて照射し、照射してない試料と比較した。照射3時間後にタオルをパネリストにより分析した。全ての場合に先駆物質13を有する照射タオルは、フレッシュでフローラル、シロラスタイプの香りを有すると特性付けされ、平均強度は、0から始まり10で終わる増加する漸増等級で3の値が付けられた。保護されてないシトロネラール又は2つのブランク試料の場合には、パネリストは0~10の等級尺度で1の強度の弱い匂いを認めたにすぎない。

**【0204】**

従って、光芳香先駆物質は通常の洗浄工程で織物上に良好に沈着し、所望の香料放出が乾燥織物の照射の際に知覚可能な量で検出される。

**【0205】****例16****万能クリーナーからのメントンの放出**

化合物18を0.3%含有するF a b u l o s o<sup>(R)</sup> タイプの万能クリーナーを製造した。このクリーナー及び香料を全く含まない同様のクリーナーを台形フラッシュ(trapezoid flashes)中に入れ、これを3時間日光に暴露した(例11も参照)。次いでこうして得た試料を15人の非専門家の審査団による盲検試験で比較した。光香料を含有する試料が片方の試料であった場合には、14人のパネリストが正確に試料を識別した。片方の試料が香料無添加ベースを含有するものであった場合には、13人のパネリストが試料を正確に当てた。

**【0206】****例17****窓用クリーナーからのメントンの放出**

化合物18を0.3%含有する例11に記載したタイプの窓用クリーナーを製造した。このクリーナー及び香料を全く含まない同様のクリーナーを台形フラッシュ中に入れ、これを3時間日光に暴露した。次いでこうして得た試料を15人の非専門家の審査団による盲検試験で比較した。光香料を含有する試料が片方の試料であった場合には、12人のパネリストが正確に試料を識別した。片方の試料が香料無添加ベースを含有するものであった場合には、10人のパネリストが試料を正確に当てた。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年4月17日(2000.4.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

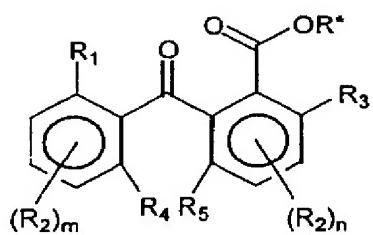
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

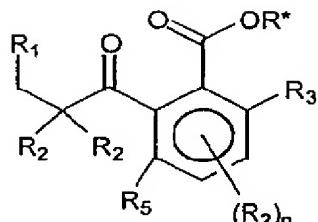
【請求項1】式

【化1】



(I)

又は

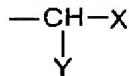


(II)

[式中、

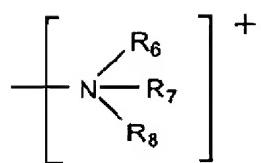
R<sub>1</sub> は、水素又は式

【化2】



(式中、X及びYは、同一又は異なるものであつてよく、相互に無関係に、水素、線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>—アルキル又はアルコキシ基、置換されていてもよいフェニル基、C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>—オレフィン基、アルコール基、CO<sub>2</sub>M基、—NR<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>基又は式

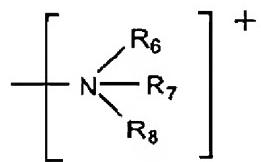
【化3】



の基を表わす) の基を表わし、

$R_2$  は、  $R_1$  と同一又は異なるものであってよく、水素、線状又は枝分れの  $C_1 \sim C_{12}$  —アルキル又はアルコキシ基、置換されていてもよいフェニル基、  $C_2 \sim C_{12}$  —オレフィン基、アルコール基、  $C O_2 M$  基、  $-N R_6 R_7$  基又は式

#### 【化4】



の基又はポリアルコール又はポリエーテル基を表わし、

$R_3$  は、水素、線状又は枝分れの  $C_1 \sim C_4$  —アルキル又はアルコキシ基、  $O H$  基又は  $N H_2$  基を表わし、

$R_4$  及び  $R_5$  は、別々に、  $R_1$  で前記したものを表わし、  $R_1$  と同一又は異なるものであってよく又は相互に異なるものであってよく又は

$R_4$  及び  $R_5$  は一緒になって2個の芳香族環の間の架橋基（この架橋基はメチレン又はケト基であってよい）を形成し、

$m$  は、  $0 \sim 3$  の整数であり、  $n$  は  $0 \sim 2$  の整数であり、

$R_6$  及び  $R_7$  は、別々に、各々水素、  $C_1 \sim C_4$  —アルキル基、  $C_1 \sim C_{12}$  —アルキル鎖を有するアルコール基又はフェニル基を表わすか又は  $R_6$  及び  $R_7$  が窒素原子と一緒にになって、別のヘテロ原子を含有しうる5員又は6員環を形成し、

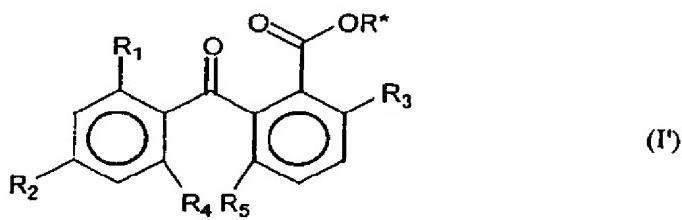
$R_8$  は水素、  $C_1 \sim C_4$  —アルキル基、  $C_1 \sim C_{12}$  —アルキル鎖を有するアルコール基又はフェニル基を表わし、

Mは、水素又はアルカリ金属を表わし、

R<sup>\*</sup>は、第一又は第二芳香アルコールR<sup>\*</sup>OHから誘導される有機部分である]の2-ベンゾイルベンゾエート又は2-アルカノイルベンゾエートの芳香成分としての使用。

【請求項2】 2-ベンゾイルベンゾエートが、式

【化5】



[式中、

R<sub>1</sub>は、第二炭化水素基を含有する枝分れのC<sub>3</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、

R<sub>2</sub>は、枝分れのC<sub>3</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、かつR<sub>1</sub>と同一であり、

R<sub>3</sub>は、水素又は線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、

R<sub>4</sub>は、水素又は線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、

R<sub>5</sub>は、水素又は線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、

R<sup>\*</sup>は、第一又は第二芳香アルコールR<sup>\*</sup>OHから誘導される有機部分である]

である、請求項1に記載の使用。

【請求項3】 R<sub>1</sub>がイソプロピル基である、請求項1又は2に記載の使用

。

【請求項4】 R<sup>\*</sup>が誘導される芳香アルコールR<sup>\*</sup>OHがゲラニオール、(E)-3,3-ジメチル-5-(2',2',3'-トリメチル-3'-シクロペンテン-1'-イル)-4-ペンテン-2-オール又はフェネチロールである、請求項1から3までのいずれか1項に記載の使用。

【請求項5】 2-ベンゾイルベンゾエートが、ゲラニル2-ベンゾイルベンゾエート、ゲラニル2-(2'-イソプロピルベンジル)ベンゾエート、ゲラニル2-(2',4'-ジイソプロピルベンゾイル)ベンゾエート又は(E)-3,3-ジメチル-5-(2',2',3'-トリメチル-3'-シクロペンテ

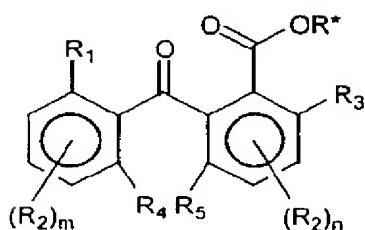
ン-1' -イル) -4-ペンテン-1-イル2-(2', 4' -ジイソープロピル-ベンゾイル) ベンゾエートである、請求項1に記載の使用。

**【請求項6】** 前記2-ベンゾイルベンゾエートに、第一又は第二脂肪族アルコール、芳香族アルコール、ジオール及びポリオール、ケトン、エステル、アルキル-置換芳香族化合物、エーテル、アミノアルコール及び線状及び枝分れ炭化水素から成る群から選択した溶剤（ただし、この溶剤はエチルより高級の線状アルキル基又は枝分れ第二アルキル基を含有する）である水素ラジカル源を加える、請求項1から5までのいずれか1項に記載の使用。

**【請求項7】** 溶剤が、イソプロパノール、1-ドデカノール、2-トリデセノール、ブタノール又はアミルアルコールである、請求項6に記載の使用。

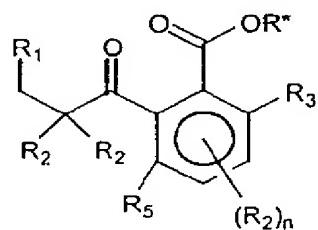
**【請求項8】 式**

**【化6】**



(I)

又は

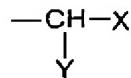


(II)

[式中、

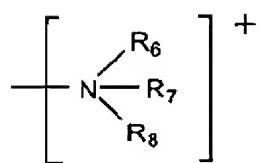
R<sub>1</sub> は、水素又は式

**【化7】**



(式中、X及びYは、同一又は異なるものであってよく、相互に無関係に、水素、線状又は枝分れのC<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> -アルキル又はアルコキシ基、置換されていてもよいフェニル基、C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> -オレフィン基、アルコール基、CO<sub>2</sub>M基、-NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub> 基又は式

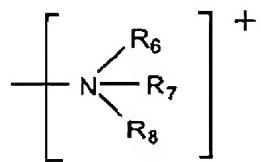
**【化8】**



の基を表わす) の基を表わし、

$R_2$  は、  $R_1$  と同一又は異なるものであってよく、水素、線状又は枝分れの  $C_1 \sim C_{12}$  —アルキル又はアルコキシ基、置換されていてもよいフェニル基、  $C_2 \sim C_{12}$  —オレフィン基、アルコール基、  $C O_2 M$  基、  $-N R_6 R_7$  基又は式

### 【化9】



の基又はポリアルコール又はポリエーテル基を表わし、

$R_3$  は、水素、線状又は枝分れの  $C_1 \sim C_4$  —アルキル又はアルコキシ基、  $O H$  基又は  $N H_2$  基を表わし、

$R_4$  及び  $R_5$  は、別々に、  $R_1$  で前記したものを表わし、  $R_1$  と同一又は異なるものであってよく又は相互に異なるものであってよく又は

$R_4$  及び  $R_5$  は、一緒になって2個の芳香族環の間の架橋基（この架橋基はメチレン又はケト基であってよい）を形成し、

$m$  は、  $0 \sim 3$  の整数であり、  $n$  は  $0 \sim 2$  の整数であり、

$R_6$  及び  $R_7$  は、別々に、各々水素、  $C_1 \sim C_4$  —アルキル基、  $C_1 \sim C_{12}$  —アルキル鎖を有するアルコール基又はフェニル基を表わすか、又は  $R_6$  及び  $R_7$  は窒素原子と一緒にになって、別のヘテロ原子を含有しうる5員又は6員環を形成し、

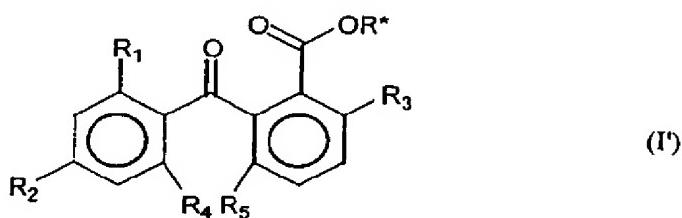
$R_8$  は、水素、  $C_1 \sim C_4$  —アルキル基、  $C_1 \sim C_{12}$  —アルキル鎖を有するアルコール基又はフェニル基を表わし、

Mは、水素又はアルカリ金属を表わし、

R<sup>\*</sup>は、第一又は第二芳香アルコールR<sup>\*</sup>OHから誘導される有機部分である]の2-ベンゾイルベンゾエート、ただし、ゲラニル2-ベンゾイルベンゾエートは除く。

**【請求項9】 式**

**【化10】**



[式中、

R<sub>1</sub>は、第二炭化水素基を含有する枝分れのC<sub>3</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、

R<sub>2</sub>は、枝分れのC<sub>3</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、かつR<sub>1</sub>と同一であり、

R<sub>3</sub>は、水素又は線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、

R<sub>4</sub>は、水素又は線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、

R<sub>5</sub>は、水素又は線状又は枝分れのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>—アルキル基であり、

R<sup>\*</sup>は、第一又は第二芳香アルコールR<sup>\*</sup>OHから誘導される有機部分である]

である、請求項8に記載の化合物。

**【請求項10】** R<sub>1</sub>がイソプロピル基である、請求項8又は9に記載の化合物。

**【請求項11】** R<sup>\*</sup>が誘導される芳香アルコールR<sup>\*</sup>OHが、ゲラニオール、(E)-3,3-ジメチル-5-(2',2',3'-トリメチル-3'-シクロペンテン-1'-イル)-4-ペンテン-2-オール又はフェネチロールである、請求項8から10までのいずれか1項に記載の化合物。

**【請求項12】** ゲラニル2-(2'-イソプロピルベンゾイル)ベンゾエート、ゲラニル2-(2',4'-ジイソプロピルベンゾイル)ベンゾエート又は(E)-3,3-ジメチル-5-(2',2',3'-トリメチル-3'-シクロペンテン-1'-イル)-4-ペンテン-1-イル2-(2',4'-ジイ

ソプロピルーベンゾイル) ベンゾエートからなる群から選択される、請求項8に記載の化合物。

【請求項13】 式

【化11】



[式中、

$\text{R}'^*$  は、水素又は線状又は枝分れの、非置換又は置換の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{35}$  のアルキル基又はアルキレン基、非置換又は置換の  $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$  のシクロアルキル基、非置換又は置換のフェニル基（ここで前記アルキル、アルキレン、シクロアルキル及びフェニル基は、 $\alpha$ -ケト基と直接結合してなくかつ酸素、窒素、燐及び硫黄から成る群から選択した、ヘテロ原子1個又は数個を包含してよい）であるか、又は

$\text{R}'^*$  は、オレフィン官能基を含有する前記芳香化合物が前記 $\gamma$ -水素原子の引抜き後に除去されるように、 $\alpha$ -ケト官能性に対して $\gamma$ 位に引抜き可能な水素を有しつつオレフィン官能基を含有する芳香化合物が誘導される部分から成る、非置換又は置換の、線状又は枝分れアルキル基であり；

$\text{R}''^*$  は、メチル、エチル又は $t$ -ブチル基又は芳香アルデヒド又はケトンが誘導される第一又は第二アルコール  $\text{R}''\text{OH}$  の有機部分であり、ここで基  $\text{R}'^*$  及び  $\text{R}''^*$  の少なくとも1個は芳香化合物から誘導された基である] の $\alpha$ -ケトエステル（ただしデシル2-オキソプロパノエート、(Z)-3-ヘキセニル-2-オキソプロパノエート及び2-エチル-3-メチルブチル-2-オキソプロパノエートを除く）の、芳香成分としての使用。

【請求項14】  $\text{R}''^*$  が、芳香アルデヒド又はケトンが誘導される第一又は第二アルコールの有機部分であり、 $\text{R}'^*$  が置換又は非置換のフェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基又は $n$ -ブチル基を除く線状又は枝分れの  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基である、請求項13に記載の使用。

【請求項15】  $R'$ <sup>\*</sup> がフェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、メチル基、エチル基又はイソプロピル基である、請求項14に記載の使用。

【請求項16】 有機部分  $R''$ <sup>\*</sup> が式(III)で定義されるような $\alpha$ -ケトエステル中に存在する第一又は第二アルコールが誘導される、芳香アルデヒド又はケトンは、シトロネラール、シトラール、ヒドロキシシトロネラール、メチルジヒドロジャスモネット、4-(4-ヒドロキシ-1-フェニル)-2-ブタノン、[3-(4-t-ブチルフェニル)-2-メチルプロパナール]、オルト-又はパラ-アニスアルデヒド、メントン、2-ペンチル-1-シクロペントノン、2-ナフタレニル-1-エタノン、4-(1,1-ジメチルプロピル)-1-シクロヘキサノン、ベンジルアセトン又は飽和又は不飽和の、線状又は枝分れのC<sub>6</sub>~C<sub>13</sub>-アルデヒドである、請求項13から15までのいずれか1項に記載の使用。

【請求項17】 式(IID)中の  $R'$ <sup>\*</sup> が誘導されるオレフィン官能基を含有する芳香化合物が、リナロール、ミルセン、ミルセノール、1,3,5-ウンデカトリエン、9-デセン-1-オール又はアリルヘプタノエートである、請求項13から16までのいずれか1項に記載の使用。

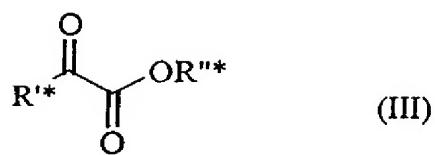
【請求項18】 請求項1から7及び13から17までのいずれか1項に記載の使用により得られる、芳香組成物又は賦香製品。

【請求項19】 香水又はコロン、バス又はシャワージェル、ヘアケア製品、化粧品、ボディーデオドラント、固体又は液体空気清浄剤、洗浄剤又は織物柔軟剤又は家庭用品の形の請求項18に記載の芳香組成物又は賦香製品。

【請求項20】 粉末、液体又は錠剤の形の、万能クリーナー又は万能家庭用クリーナー、窓用クリーナー、家具みがき剤、織物コンディショナー、柔軟剤又は洗剤、シャンプー、ヘアコンディショナー、リープインヘアコンディショナー又はヘアスプレーの形の、請求項18に記載の賦香製品。

【請求項21】 式

【化12】



[式中、

$\text{R}'^*$  は、線状又は枝分れの、非置換又は置換の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{35}$  —アルキル基又はアルキレン基、非置換又は置換の  $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$  —シクロアルキル基、置換されたフェニル基（ここで前記アルキル、アルキレン、シクロアルキル及びフェニル基は、 $\alpha$ —ケト基と直接結合してなくかつ酸素、窒素、燐及び硫黄から成る群から選択した、ヘテロ原子1個又は数個を包含してよい）であるか、又は

$\text{R}'^*$  は、オレフィン官能基を含有する前記芳香化合物が前記  $\gamma$ —水素原子の引抜き後に除去されるように、 $\alpha$ —ケト官能基に対して  $\gamma$  位に引抜き可能な水素を有しつつオレフィン官能基を含有する芳香化合物が誘導される部分から成る、非置換又は置換の、線状又は枝分れのアルキル基であり；

$\text{R}''^*$  は、メチル、エチル又は  $t$ —ブチル基又は芳香アルデヒド又はケトンが誘導される第一又は第二アルコールの有機部分であり、ここで、基  $\text{R}'^*$  及び  $\text{R}''^*$  の少なくとも1個は芳香化合物から誘導された基であり、

ただし、 $\text{R}'^*$  はメチル基ではなく、

$\text{R}''^*$  はメチル又はベンジル基ではなくかつ

(—) — (1S, 1R) 1, 7, 7—トリメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタノ—2—イル (4—メチルフェニル) オキソアセテート、ブチルシクロヘキシリグリオキサレート、5'—ヘキセニルフェニルグリオキシレート、アリルフェニルグリオキシレート、3'—メチルブト—2' エニルフェニルグリオキシレート、4'—メチルペント—3'—エニルフェニルグリオキシレート、1' 5'—ジメチルヘキセ—4'—エニルフェニルグリオキシレート及びヘキシル (シクロヘキシル) オキソアセテートは除く] の  $\alpha$ —ケトエステル。

【請求項22】  $\text{R}''^*$  が、芳香アルデヒド又はケトンが誘導される第一又は第二アルコールの有機部分であり、 $\text{R}'^*$  が、シクロヘキシリ基、シクロペンチル基又は  $n$ —ブチル基を除く線状又は枝分れの  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  —アルキル基である

、請求項21に記載の $\alpha$ -ケトエステル。

**【請求項23】** アルキル基が、メチル基、エチル基又はイソプロピル基である、請求項22に記載の $\alpha$ -ケトエステル。

**【請求項24】** 有機部分R<sup>"\*</sup>が式(I II)で定義されるような $\alpha$ -ケトエステル中に存在する第一又は第二アルコールが誘導される、芳香アルデヒド又はケトンは、シトロネラール、シトラール、ヒドロキシシトロネラール、メチルジヒドロジャスモネット、4-(4-ヒドロキシ-1-フェニル)-2-ブタノン、[3-(4-t-ブチルフェニル)-2-メチルプロパナール]、オルト-又はパラーアニスアルデヒド、メントン、2-ペンチル-1-シクロペントノン、2-ナフタレニル-1-エタノン、4-(1,1-ジメチルプロピル)-1-シクロヘキサン、ベンジルアセトン又は飽和又は不飽和の、線状又は枝分れのC<sub>6</sub>~C<sub>13</sub>-アルデヒドである、請求項21から23までのいずれか1項に記載の $\alpha$ -ケトエステル。

**【請求項25】** 式(I II)中のR'<sup>\*</sup>が誘導されるオレフィン官能基を含有する芳香化合物が、リナロール、ミルセン、ミルセノール、1,3,5-ウンデカトリエン、9-デセン-1-オール又はアリルヘプタノエートである、請求項21から24までのいずれか1項に記載の $\alpha$ -ケトエステル。

### 【手続補正2】

**【補正対象書類名】**明細書

**【補正対象項目名】**0001

**【補正方法】**変更

**【補正内容】**

### 【0001】

発明の属する技術分野及び先行技術

本発明は、香料工業分野に関する。本発明は特に、下記に定義する芳香アルコールの脂肪族又は芳香族ケトエステルの種類を含有する芳香組成物又は賦香製品に関し、これは露光、特に日光暴露の際に前記芳香アルコールを放出させることができる。本発明は、芳香アルデヒド及びケトンの先駆物質であり、かつこの芳香ケトン又はアルデヒドを露光、特に日光暴露の際に放出させることができる、

下記に定義するようなアルコールの  $\alpha$ -ケトエステルにも関する。前記  $\alpha$ -ケトエステルは、更に、ケト基に対して  $\alpha$  位に、種々の置換基を含有してもよく、かつそのアルキル基がオレフィン不飽和を有する芳香分子から誘導される、アルキル基を含有することができる。不飽和分子及び／又はアルデヒド又はケトンは、 $\alpha$ -ケトエステルの露光、特に日光暴露の際に放出される。

本発明の一部の化合物、即ち、一部の 2-ベンゾイルベンゾエートエステル及び一部の  $\alpha$ -ケトエステルは、感光性化合物として公知である。従って、先行技術において、有機合成におけるアルコールのための保護基として 2-ベンゾイルベンゾエートエステルを使用し、その後の光分解によるエステル官能基中に存在するアルコールを放出させることができることが示唆されている (Porter 他, J. Org. Chem. 1996, 61, 9455-9461 参照)。著者らは、異なるアルコールでの実験を導出し、かつ彼らはゲラニル 2-ベンゾイルベンゾエート ( $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$ ) からのゲラニオールの脱離を記載している。更に、S. Hu 及び D. C. Neckers, J. Org. Chem. 1997, 62, 6820-6826 及び G. A. Kraus 及び Y. Wu, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 8705-8707 には、光分解研究の範囲内で一部の  $\alpha$ -ケトエステル誘導体が開示されている。他方では、一部のピルベートエステルは、アミン及びメルカプタンのタイプの匂いの除去を可能にする活性成分であることが公知である (Patent Abstracts of Japan, 1994, 18, 410)。しかしながら、先行技術において、芳香送達システムが長い時間かけて芳香アルコールの放出を可能にし、ひいては徐放性の芳香効果を提供するような、香料工業における前記エステルの使用は記載されていないか又は示唆されていない。

#### 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】削除

#### 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0136

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0136】

【外17】

B.p. 54°C/0.1-150 Pa.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 5); 375 (sh, 10); 366 (sh, 15); 350 (sh, 20); 337 (20); 285 (sh, 7).

IR (ストレート): 2982w, 2930m, 2854m, 1722s, 1449m, 1366w, 1272m, 1229m, 1184w, 1140m, 1112w, 1081m, 1066s, 1014m, 991m, 923w, 894w, 855w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.32 (*q*, *J* = 7.1, 2 H); 3.1-2.97 (*m*, 1 H); 1.97-1.85 (*m*, 2 H); 1.85-1.74 (*m*, 2 H); 1.74-1.64 (*m*, 1 H); 1.45-1.13 (*m*, 5 H); 1.37 (*t*, *J* = 7.1, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.65 (*s*); 162.03 (*s*); 62.19 (*t*); 46.29 (*d*); 27.51 (*t*); 25.73 (*t*); 25.32 (*t*); 14.06 (*q*).

MS (EI): 184 (M<sup>+</sup>, 2); 112 (3); 111 (33); 110 (3); 84 (6); 83 (100); 81 (3); 79 (2); 77 (1); 68 (1); 67 (5); 65 (1); 56 (3); 55 (54); 54 (5); 53 (5); 51 (1); 43 (2); 42 (3); 41 (23); 40 (2); 39 (12); 30 (1); 29 (20); 28 (3); 27 (13); 26 (1).

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0138

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0138】

【外18】

B.p. 130°C/10 Pa.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 5); 384 (sh, 8); 375 (sh, 14); 366 (sh, 17); 358 (sh, 20); 350 (sh, 22); 336 (24).

IR (ストレート): 2926m, 2853m, 1743m, 1721s, 1670w, 1449m, 1376m, 1341w, 1331w, 1309w, 1273m, 1267m, 1227m, 1183w, 1139m, 1111w, 1080m, 1063s, 1027w, 993s, 915m, 895w, 830w, 805w, 787w, 739w, 729w, 718w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.45-5.35 (m, 1 H); 5.12-5.03 (m, 1 H); 4.76 (d, J = 7.1, 2 H); 3.09-2.95 (m, 1 H); 2.17-1.98 (m, 4 H); 1.98-1.85 (m, 2 H); 1.84-1.75 (m, 2 H); 1.74 (s, 3 H); 1.73-1.62 (m, 1 H); 1.68 (s, 3 H); 1.60 (s, 3 H); 1.43-1.14 (m, 5 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.70 (s); 162.08 (s); 143.97 (s); 131.97 (s); 123.59 (d); 117.16 (d); 62.90 (t); 46.38 (d); 39.55 (t); 27.49 (t); 26.23 (t); 25.73 (t); 25.67 (q); 25.31 (t); 17.69 (q); 16.58 (q).

MS (EI): 292 (M<sup>+</sup>, 1); 205 (1); 179 (1); 138 (3); 137 (24); 136 (4); 135 (3); 123 (1); 122 (1); 121 (2); 112 (1); 111 (9); 107 (2); 105 (1); 96 (1); 95 (9); 94 (1); 93 (9); 92 (2); 91 (3); 84 (4); 83 (54); 82 (4); 81 (55); 80 (2); 79 (4); 77 (3); 70 (6); 69 (100); 68 (12); 67 (12); 65 (1); 56 (1); 55 (24); 54(2); 53 (6); 43 (2); 42 (2); 41 (25); 40 (1); 39 (5); 29 (2); 27 (2).

### 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0140

【補正方法】変更

【補正内容】

【0140】

【外19】

**B.p.** 118-126°C/20 Pa.

**UV/Vis** (ヘキサン): 394 (sh, 4); 382 (sh, 8); 376 (sh, 11); 367 (sh, 14); 358 (sh, 17); 350 (sh, 19); 336 (19); 314 (sh, 17); 302 (sh, 15).

**IR** (ストレート): 2924s, 2852m, 1745m, 1723s, 1466m, 1450m, 1377w, 1330w, 1310w, 1290w, 1274m, 1229m, 1183w, 1139m, 1117w, 1082m, 1065m, 1028w, 995m, 929w, 895w, 867w, 802w, 785w, 720m, 662w.

**<sup>1</sup>H NMR** (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.24 (*t*, *J* = 6.7, 2 H); 3.07-2.96 (*m*, 1 H); 1.98-1.85 (*m*, 2 H); 1.85-1.60 (*m*, 5 H); 1.44-1.14 (*m*, 19 H); 0.88 (*t*, *J* = 6.9, 3 H).

**<sup>13</sup>C NMR** (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.70 (*s*); 162.22 (*s*); 66.27 (*t*); 46.37 (*d*); 31.90 (*t*); 29.51 (*t*); 29.49 (*t*); 29.30 (*t*); 29.17 (*t*); 28.42 (*t*); 27.48 (*t*); 25.80 (*t*); 25.74 (*t*); 25.32 (*t*); 22.69 (*t*); 14.11 (*q*).

**MS (EI)**: 296 (M<sup>+</sup>, 2); 185 (1); 158 (1); 156 (1); 112 (7); 111 (88); 110 (3); 85 (2); 84 (7); 83 (100); 81 (1); 79 (1); 71 82; 70 (1); 69 (2); 68 (1); 67 (3); 57 (5); 56 (3); 55 (23); 54 (1); 53 (1); 43 (7); 42 (2); 41 (10); 39 (2); 29 (2); 27 (1).

### 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0146

【補正方法】変更

【補正内容】

【0146】

【外22】

B.p. 122°C/33 Pa.

UV/Vis (ヘキサン): 394 (sh, 5); 383 (sh, 8); 375 (sh, 12); 366 (sh, 16); 360 (sh, 18); 351 (sh, 20); 337 (22).

IR (ストレート): 2949m, 2928m, 2854m, 1717s, 1450m, 1387w, 1370m, 1332w, 1311w, 1274m, 1230m, 1181w, 1139m, 1111w, 1081m, 1064m, 1037w, 1027w, 1006w, 995s, 980m, 951m, 912m, 894m, 869w, 844m, 802w, 787w, 717m.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.83 (td, *J* = 10.9, 4.36, 1 H); 3.05-2.94 (m, 1 H); 2.08-1.99 (m, 1 H); 1.96-1.62 (m, 8 H); 1.59-1.45 (m, 2 H); 1.44-0.99 (m, 7 H); 0.93 (d, *J* = 6.7, 3 H); 0.90 (d, *J* = 7.1, 3 H); 0.77 (d, *J* = 7.1, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 198.09 (s); 162.16 (s); 76.71 (d); 46.79 (d); 46.32 (d); 40.49 (t); 34.10 (t); 31.50 (d); 27.37 (t); 26.25 (d); 25.76 (t); 25.32 (t); 25.26 (t); 23.38 (t); 21.95 (q); 20.67 (q); 16.17 (q).

MS (EI): 294 (M<sup>+</sup>, 1); 250 (1); 167 (1); 154 (4); 140 (4); 139 (33); 138 (8); 137 (1); 123 (2); 112 (1); 111 (9); 110 (1); 109 (1); 98 (1); 97 (16); 96 (1); 95 (5); 84 (7); 83 (100); 82 (2); 81 (12); 80 (1); 79 (2); 71 (3); 70 (1); 69 (19); 68 (1); 67 (5); 57 (13); 56 (2); 55 (33); 54 (2); 53 (2); 43 (5); 42 (1); 41 (11); 39 (2); 29 (2); 27 (1).

### 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0154

【補正方法】変更

【補正内容】

【0154】

【外26】

B.p. 42°C/10 Pa.

UV/Vis (ヘキサン): 389 (sh, 3); 371 (sh, 9); 359 (sh, 13); 345 (sh, 15); 336 (15).

IR (ストレート): 3483w, 2956m, 2869m, 1723s, 1684m, 1469w, 1449m, 1399w, 1372w, 1318w, 1296m, 1254s, 1194m, 1159m, 1140m, 1091s, 1043s, 1029s, 952m, 906m, 858m, 780m, 708w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.32 (q, J = 7.1, 2 H); 3.56-3.44 (m, 1 H); 1.98-1.75 (m, 4 H); 1.75-1.57 (m, 4 H); 1.37 (t, J = 7.1, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 196.73 (s); 161.98 (s); 62.24 (t); 47.42 (d); 28.32 (t); 26.05 (t); 14.05 (q).

MS (EI): 170 (M<sup>+</sup>, 5); 114 (1); 101 (1); 98 (4); 97 (48); 96 (4); 95 (1); 70 (6); 69 (100); 68 (3); 67 (6); 66 (1); 65 (1); 55 (4); 54 (1); 53 (2); 51 (1); 43 (1); 42 (2); 41 (22); 40 (2); 39 (7); 29 (5); 28 (1); 27 (4).

### 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0156

【補正方法】変更

【補正内容】

【0156】

【外27】

UV/Vis (ヘキサン): 389 (sh, 4); 366 (sh, 12); 345 (sh, 17); 336 (17)..

IR (ストレート): 3493w, 2957m, 2916m, 2869m, 1798w, 1724s, 1687m, 1451m, 1377m, 1354w, 1259m, 1190m, 1164m, 1144m, 1091m, 1047m, 1027m, 984w, 945m, 829m, 782w, 739w, 717w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.13-5.03 (*m*, 1 H); 4.40-4.20 (*m*, 2 H); 3.54-3.42 (*m*, 1 H); 2.10-1.71 (*m*, 7 H); 1.71-1.45 (*m*, 6 H); 1.68 (*s*, 3 H); 1.60 (*s*, 3 H); 1.43-1.30 (*m*, 1 H); 1.29-1.13 (*m*, 1 H); 0.94 (*d*, *J*=6.3, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 196.66 (*s*); 162.11 (*s*); 131.51 (*s*); 124.40 (*d*); 64.75 (*t*); 47.48 (*d*); 36.90 (*t*); 35.22 (*t*); 29.40 (*d*); 28.27 (*t*); 26.05 (*t*); 25.71 (*q*); 25.35 (*t*); 19.35 (*q*); 17.66 (*q*).

MS (EI): 280 (M<sup>+</sup>, 1); 262 (2); 252 (1); 184 (1); 183 (6); 165 (1); 155 (3); 144 (2); 142 (1); 139 (2); 138 (20); 137 (6); 126 (1); 125 (1); 124 (2); 123 (22); 121 (1); 111 (1); 110 (2); 109 (9); 98 (3); 97 (39); 96 (7); 95 (21); 94 (2); 83 (6); 82 (15); 81 (23); 80 (2); 79 (1); 70 (7); 69 (100); 68 (5); 67 (9); 65 (1); 57 (2); 56 (2); 55 (10); 54 (1); 53 (3); 43 (2); 42 (2); 41 (25); 40 (1); 39 (4); 29 (2); 27 (2).

### 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0158

【補正方法】変更

【補正内容】

【0158】

【外28】

B.p. 82°C/20 Pa.

UV/Vis (ヘキサン): 393 (sh, 5); 382 (sh, 9); 374 (sh, 13); 364 (sh, 17); 357 (sh, 19); 350 (sh, 21); 335 (23).

IR (ストレート): 2966m, 2929m, 2878m, 1746m, 1723s, 1670w, 1454m, 1377m, 1338w, 1274m, 1244m, 1163m, 1107w, 1085w, 1039s, 999m, 959m, 913m, 827w, 796w, 772w, 742w, 705w.

<sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.46-5.35 (*m*, 1 H); 5.14-5.04 (*m*, 2 H); 4.77 (*d*, *J* = 7.1, 2 H); 3.20-3.07 (*m*, 1 H); 2.20-2.00 (*m*, 4 H); 1.83-1.66 (*m*, 1 H); 1.74 (*s*, 3 H); 1.68 (*s*, 3 H); 1.60 (*s*, 3 H); 1.52-1.36 (*m*, 1 H); 1.13 (*d*, *J* = 7.1, 3 H); 0.92 (*t*, *J* = 7.5, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 198.29 (*s*); 162.10 (*s*); 144.01 (*s*); 131.97 (*s*); 123.58 (*d*); 117.13 (*d*); 62.94 (*t*); 43.66 (*d*); 39.53 (*t*); 26.22 (*t*); 25.66 (*q*); 24.92 (*t*); 17.69 (*q*); 16.57 (*q*); 14.46 (*q*); 11.35 (*q*).

MS (EI): 266 (M<sup>+</sup>, 1); 181 (1); 179 (1); 153 (1); 138 (3); 137 (28); 136 (6); 135 (5); 123 (1); 122 (1); 121 (2); 109 (1); 107 (82); 96 (2); 95 (10); 94 (2); 93 (6); 92 (2); 91 (3); 85 (9); 83 (1); 82 (4); 81 (52); 80 (2); 79 (3); 78 (1); 77 (3); 71 (1); 70 (6); 69 (100); 68 (12); 67 (12); 66 (1); 65 (2); 58 (2); 57 (30); 56 (1); 55 (5); 54 (1); 53 (6); 51 (1); 43 (1); 42 (2); 41 (26); 40 (2); 39 (5) 29 (5); 28 (1); 27 (2).

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/IB 99/00890
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C07C69/76 C07C69/716 C07C69/738 C11B9/00 A61K7/46		
<small>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</small>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> IPC 6 C07C C11B A61K		
<small>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</small>		
<small>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</small>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	<small>Creation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</small>	<small>Relevant to claim No.</small>
A	PAUL B. JONES ET AL.: "2-Benzoylbenzoic Acid: A Photolabile Mask for Alcohols and Thiols" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 61, no. 26, 27 December 1996 (1996-12-27), pages 9455-9461, XP002110642 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US ISSN: 0022-3263 page 9456; table 1 page 9459, right-hand column, paragraph 4 <small>—/—</small>	1,8,9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<small>* Special categories of cited documents :</small>		
<small>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</small>		
<small>*E* earlier document but published on or after the International filing date</small>		
<small>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</small>		
<small>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</small>		
<small>*P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</small>		
<small>Date of the actual completion of the International search</small> 11 November 1999		<small>Date of mailing of the international search report</small> 25.11.1999
<small>Name and mailing address of the ISA</small> European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-5016		<small>Authorized officer</small> Kinzinger, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.
PCT/IB 99/00890

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  Relevant to claim No.
X	SHENGKUI HU ET AL.: "Photochemical Reactions of Alkenyl Phenylglyoxylates" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 62, no. 20, 3 October 1997 (1997-10-03), pages 6820-6826, XP002122283 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON., US ISSN: 0022-3263 page 6821; table 1 page 6822; table 2 page 6825, left-hand column, paragraph 5 -right-hand column, paragraph 7 ----- 14,23
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 410 (C-1232), 2 August 1994 (1994-08-02) & JP 06 121822 A (TANIGUSHI KORYO KK), 6 May 1994 (1994-05-06) * CAS RN = 156521-85-6 ( propanoic acid, 2-oxo,3,7-dimethyl-6-octenyl ester * abstract ----- 19
X	GEORGE A. KRAUS ET AL.: "1,5 and 1,9-Hydrogen Atom Abstractions. Photochemical Strategies for Radical Cyclizations" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 114, no. 22, 21 October 1992 (1992-10-21), pages 8705-8707, XP002122284 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863 page 8706, left-hand column, paragraph 2 - paragraph 3 ----- 14,23
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 71, no. 23, 8 December 1969 (1969-12-08) Columbus, Ohio, US; abstract no. 112473d, KLIMOVA E.I. ET AL.: "Catalytic enol synthesis with carbonyl compounds. Addition of cyclohexene to n-butyl glyoxylate" page 324; column r; XP002122285 abstract & KLIMOVA E.I. ET AL.: ZH.ORG.KHIM., vol. 5, no. 8, 1969, pages 1345-1348, Moscow, USSR ----- 23

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members			International Application No PCT/IB 99/00890
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 06121822 A	06-05-1994	NONE	

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号 F I テ-マコ-ド (参考)  
C 1 1 B 9/00 C 1 1 B 9/00 Z  
C 1 1 D 3/50 C 1 1 D 3/50 S  
(72)発明者 クリストゥアン フィアル  
スイス国 ジュネーヴ リュ ボラクル  
5  
F ターム(参考) 4H003 BA09 BA12 BA17 DA01 DA02  
DA05 DA10 EB09 FA26  
4H006 AA01 AA03 AB14 AB70 BJ50  
BR30 BR60  
4H059 BA30 BA35 BA52 BB02 BB03  
BB13 BB14 BB18 BB44 BB45  
DA08 EA31